

Niedervalente Verbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe

DISSERTATION
zur Erlangung eines
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Stefan Almstätter
aus Geisenfeld

Regensburg 2011

Promotionsgesuch eingereicht am: 3. Feb. 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Feb. 2011

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. M. Scheer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer
Prof. Dr. H. Brunner
Prof. Dr. F.-M. Matysik
Prof. Dr. A. Vogler (Vorsitzender)

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Meinem Vater gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis Februar 2011 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Scheer am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg angefertigt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphor-Verbindungen	1
1.2	Stabilisierung von Ge/P-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl durch sterisch anspruchsvolle Terphenylliganden	10
1.3	Käfigverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe	20
2	AUFGABENSTELLUNG	22
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	23
3.1	Germanium-Phosphor-Verbindungen stabilisiert mit der sterisch anspruchsvollen Terphenylgruppe Ph*.....	23
3.1.1	Darstellung von Ph*GeP(SiMe ₃) ₂ (1)	25
3.1.2	Darstellung von Ph*GePH ₂ (2)	30
3.2	Untersuchungen zur Synthese von neuen Phosphorverbindungen der Elemente der 14. Gruppe.....	32
3.2.1	Darstellung von 14/15-Käfigverbindungen, bei denen das Element der 14. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt	32
3.2.1.1	Umsetzung von PbCl ₂ mit LiHPSi <i>i</i> Pr ₃	32
3.2.1.2	Umsetzung von PbCl ₂ mit Li <i>t</i> BuPH	39
3.2.2	Darstellung von 14/15-Käfigverbindungen, bei denen das Element der 14. Gruppe in verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegt.....	44
3.2.2.1	Umsetzung von SnBr ₂ mit Li <i>t</i> BuPH.....	44
3.2.2.2	Umsetzung von GeCl ₂ (diox) ₂ mit Li <i>t</i> BuPH	51
3.2.2.3	Umsetzung von GeBr ₂ mit Li <i>t</i> BuPH	59
3.2.2.4	Umsetzung von SnCl ₂ mit Li <i>t</i> BuPH.....	64

4	EXPERIMENTELLES.....	69
4.1	Allgemeines	69
4.1.1	Arbeitstechnik	69
4.1.2	Lösungsmittel	69
4.1.3	Charakterisierungsmethoden	70
4.2	Ausgangssubstanzen.....	70
4.3	Umsetzungen mit dem Terphenylliganden Ph*.....	71
4.3.1	Darstellung von Ph*GeCl ₃	71
4.3.2	Darstellung von Ph*GeP(SiMe ₃) ₂ (1)	72
4.3.3	Darstellung von Ph*GePH ₂ (2)	73
4.4	Darstellung der 14/15-Käfigverbindungen mit dem Gruppe 14 Element in der formalen Oxidationsstufe +2	74
4.4.1	Darstellung von [Pb ₆ (PSiiPr ₃) ₆] (3)	74
4.4.2	Darstellung von [Pb ₇ (tBuP) ₇] (4)	74
4.5	Darstellung der 14/15-Käfigverbindungen mit dem Gruppe 14 Element in verschiedenen formalen Oxidationsstufen	75
4.5.1	Darstellung von [Sn ₁₀ (tBuP) ₄] (5)	75
4.5.2	Darstellung von [Ge ₇ (tBuP) ₄ Cl ₆] (6)	76
4.5.3	Darstellung von [Ge ₈ (tBuP) ₄ Br ₆] (7)	77
4.5.4	Darstellung von [Sn ₁₀ (tBuP) ₇ Cl ₄] (8)	78
5	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	79
5.1	Allgemeines	79
5.2	Ph*GeP(SiMe₃)₂ (1)	80
5.3	[Pb₆(PSiiPr₃)₆] (3)	84
5.4	[Pb₇(tBuP)₇] (4) ·0.5 C₇H₈	87

5.5	[Sn ₁₀ (tBuP) ₄] (5)	91
5.6	[Ge ₈ (tBuP) ₄ Br ₆] (7)	93
5.7	[Sn ₁₀ (tBuP) ₇ Cl ₄] (8) ·C ₇ H ₈	96
6	ZUSAMMENFASSUNG	101
6.1	Kinetisch stabilisierte Germanium-Phosphor-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl	101
6.2	14/15-Käfigverbindungen bei denen das Element der 14. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt.....	103
6.3	14/15-Käfigverbindungen mit dem Element der 14. Gruppe in verschiedenen formalen Oxidationsstufen	104
7	ANHANG	108
7.1	³¹P{¹H}-NMR-Spektren von Reaktionsmischungen ausgewählter Umsetzungen	108
7.2	Zusammenstellung von durchgeführten Umsetzungen zur Darstellung von Käfigverbindungen der Elemente der 14. Gruppe und Phosphor	113
7.3	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	115
7.4	Indizierung von NMR-Spektren	117
7.5	Verzeichnis von nummerierten Verbindungen.....	118
7.6	Verzeichnis der Abbildungen	120
7.7	Verzeichnis der Schemata.....	122
7.8	Verzeichnis der Tabellen	123

8	LITERATURVERZEICHNIS.....	124
----------	----------------------------------	------------

1 Einleitung

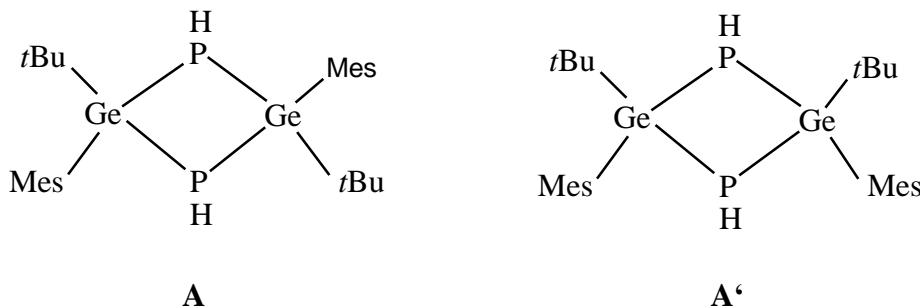
1.1 Germanium-, Zinn- und Blei-Phosphor-Verbindungen

Metallorganische Verbindungen der Elemente der Gruppe 14 mit Phosphoratomen in ungewöhnlicher Koordinationsphäre sind schon seit langer Zeit Objekt intensiver Untersuchungen.^[1] Silizium liegt in diesen Verbindungen ausnahmslos in der Oxidationsstufe +4 vor,^[2, 3] während die Elemente Germanium, Zinn und Blei auch in der zweiseitigen Form zu beobachten sind. Das Vorkommen der Oxidationsstufe +2 ist hierbei auf den Effekt des inerten Elektronenpaares zurückzuführen. Somit steigt die Stabilität der zweiseitigen Form innerhalb der Gruppe deszendierend an. Im Folgenden sollen die aus der Literatur bekannten Verbindungen und Synthesewege der Phosphorverbindungen der vier- und zweiseitigen Elemente Germanium, Zinn und Blei aufgezeigt werden.

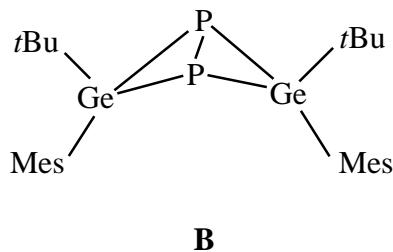
Ein Überblick über den Stand der Forschung zeigt, dass mittlerweile eine Vielzahl von Zinn-Phosphor-Verbindungen bekannt ist, die Systeme Ge/P und Pb/P hingegen in bedeutend geringerem Umfang untersucht wurden.

Vom ersten Phosphagerman $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{PPh}_2$ wurde im Jahre 1963 berichtet.^[4] In den darauf folgenden Jahren wurden auch cyclische Organogermanium(IV)-Phosphorverbindungen mit Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsringgerüst beschrieben,^[5-7] welche sich von analogen Verbindungen des Siliziums ableiten lassen.^[8, 9] Die Synthese von Phosphagermanen erfolgt meist durch Kondensation und Salzeliminierung von Organogermylhalogeniden mit Alkalimetallphosphiden. Da Silizium im Gegensatz zu Germanium jedoch eine höhere Reduktions/Oxidations-Stabilität aufzeigt, wird bei nucleophilen Substitutionsreaktionen nicht selten vom Auftreten einer Vielzahl von Nebenprodukten berichtet.

Im Jahr 1992 synthetisierte *Driess* das Diphosphadigerman $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GePH}]_2$ (**A**) durch Reaktion von $\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeF}_2$ mit zwei Äquivalenten LiPH_2 .^[10] Überraschenderweise konnte nur das transkonfigurierte Isomer **A** kristallin erhalten werden, während in Lösung bei Raumtemperatur eine 1:1-Mischung aus beiden Isomeren **A** und **A'** vorliegt. Die hohe sterische Abschirmung minimiert hierbei auftretende Redoxreaktionen und ermöglicht die Isolierbarkeit der Verbindungen.

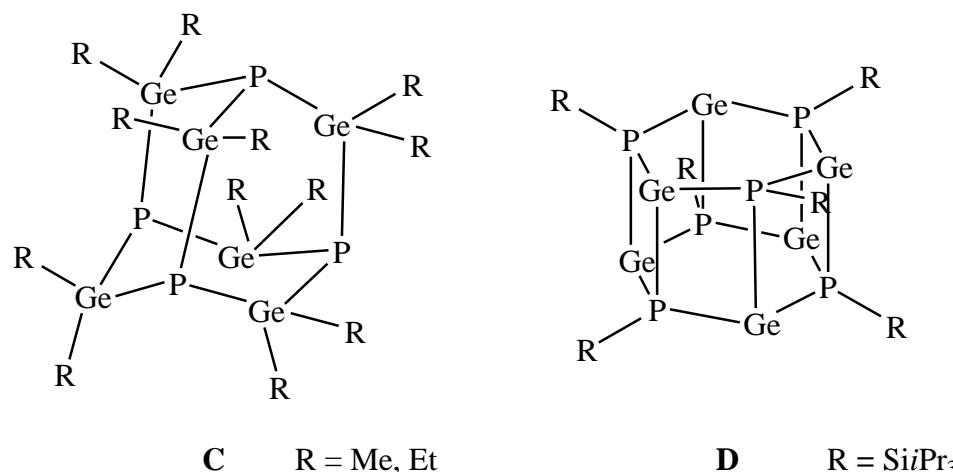


Durch Lithiierung am Phosphor und anschließender Reaktion mit *t*BuHgCl wurde das entsprechende 1,3-Diquecksilber-Derivat erzeugt, welches durch Photolyse zur bicyclischen Verbindung $[\text{Mes}(\text{tBu})\text{GeP}]_2$ (**B**) überführt werden konnte. **B** war das erste Derivat eines 1,3-Diphospha-2,4-digermabicyclo[1.1.0]butans.



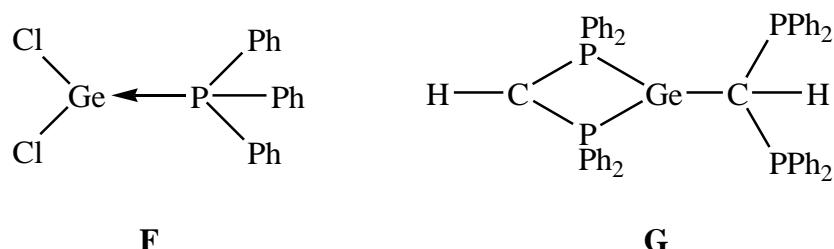
In der Literatur finden sich bis zum jetzigen Zeitpunkt nur zwei Beispiele von phosphorverbrückten Käfigverbindungen des Germaniums. Zum einen beschrieb *Dahl* im Jahr 1975 die durch thermische Kondensationsreaktion von $\text{R}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)_2$ dargestellten Verbindungen $(\text{R}_2\text{Ge})_6\text{P}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) (**C**).^[11] Die vier Phosphoratome bilden hierbei die vier Ecken eines Tetraeders, wobei alle sechs Kanten von je einer GeR_2 -Gruppe verbrückt werden. Zum anderen gelang es der Gruppe um *von Hänisch* im Jahr 2004 die hexamere Käfigverbindung $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**D**) mittels einfacher LiCl -Eliminierung bei der Reaktion von $\text{Li}_2\text{PSi}i\text{Pr}_3$ mit $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ (diox = 1,4-Dioxan) zu synthetisieren.^[12] In dieser Verbindung bilden die jeweils sechs Germanium- und Phosphoratome ein verzerrtes hexagonales Prisma, in dem die Germaniumatome trigonal-pyramidal von drei Phosphoratomen umgeben werden.

Die Phosphoratome sind hierbei von je einer $\text{Si}i\text{Pr}_3$ -Gruppe und drei Germaniumatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Verbindungen **C** und **D** besitzen nur Ge–P-Bindungen, wobei weder Ge–Ge- noch P–P-Bindungen vorliegen.

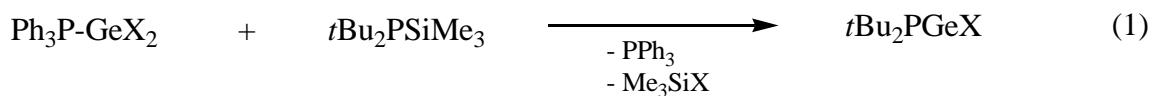


Im Rahmen meiner im Jahr 2007 vorgelegten Diplomarbeit konnte durch Reaktion von Ph^*GeCl ($\text{Ph}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit LitBuPH die Ge/P-Käfigverbindung der Zusammensetzung $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$ (**E**) dargestellt werden.^[13] Auf dieses Käfigmolekül, welches neben Ge–P-Bindungen auch Ge–Ge-Bindungen aufzeigt und in dem Germanium formal in drei verschiedenen formalen Oxidationsstufen auftritt, wird im weiteren Verlauf der Arbeit genauer eingegangen werden.

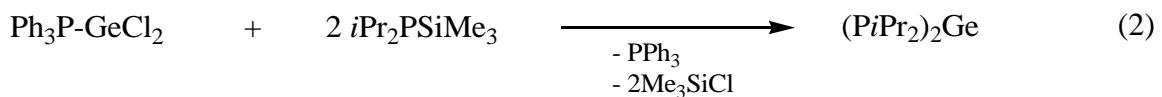
An Ge(II)-Phosphorverbindungen sind lediglich Verbindungen von Phosphan-Germylen-Komplexen, z.B. $\text{Cl}_2\text{Ge}-\text{PPh}_3$ (**F**),^[14] und Bis(phosphinomethanid)-Derivaten, z.B. $[\text{HC}(\text{PPh}_2)_2]_2\text{Ge}$ (**G**),^[15, 16] seit längerem bekannt.



Die ersten phosphanylsubstituierten Ge(II)-Verbindungen, deren Struktur röntgenographisch bestimmt werden konnte, wurden durch *du Mont et al.* synthetisiert. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das gemischtsubstituierte Phosphanylgermylen $t\text{Bu}_2\text{PGeX}$ (X = Cl, Br) (**H**) (Gleichung 1)^[17] in Lösung als zweifach PR_2 -verbrücktes Dimer vorliegt.^[18] Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ mit dem Komplex $\text{Ph}_3\text{PGeCl}_2$ (Gleichung 2) konnte *du Mont* die dimere Verbindung $[\text{Ge}(\text{PiPr}_2)_2]_2$ (**J**) darstellen.

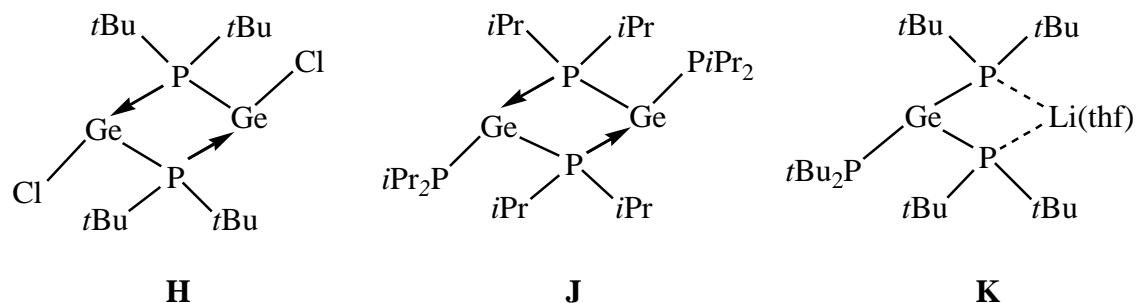


X = Cl, Br

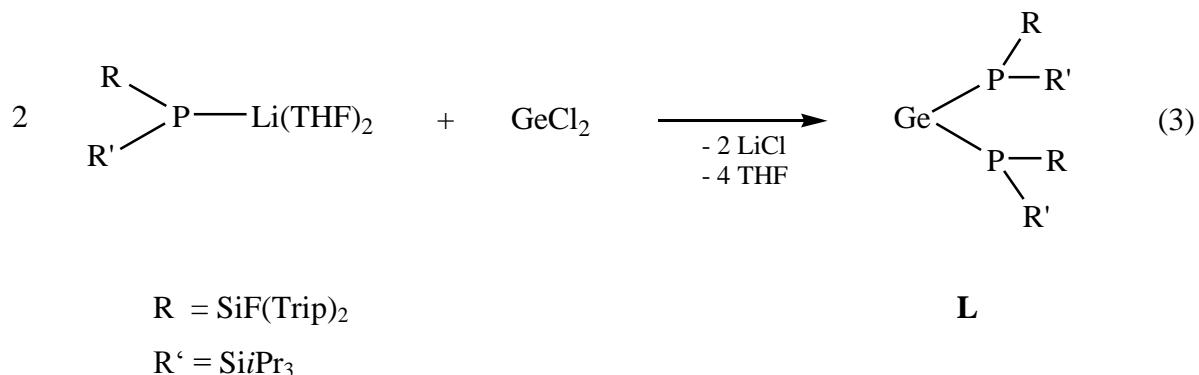


1

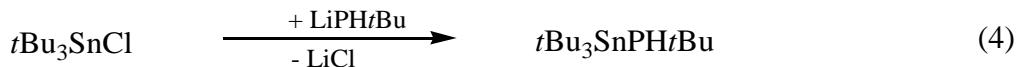
Verbindung **J** besteht aus zwei verbrückenden und zwei terminalen Phosphanido-Substituenten.^[18] *Du Mont* und seine Mitarbeiter konnten weiterhin die zu einem Carbanion analoge Verbindung $[\text{Li}(\text{THF})][\text{Ge}(\text{PtBu}_2)_3]$ (**K**) darstellen, in welcher das $(\text{PtBu}_2)_3\text{Ge}$ -Anion an das Lithiumion koordiniert ist.^[19]

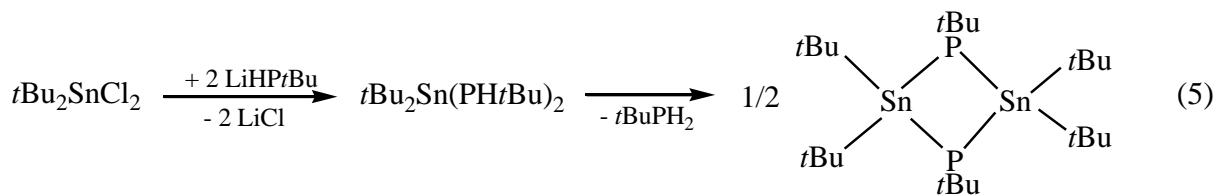


Verwendet man sterisch anspruchsvollere Substituenten, kommt es nicht zu einer intermolekularen Stabilisierung unter Ausbildung von Vierringsystemen. Vielmehr lassen sich hier monomere phosphanylsubstituierte Verbindungen vom Typ $\text{Ge}(\text{PR}_2)_2$ isolieren. Die erste monomere Phosphanidogermylenverbindung, $\text{Ge}[\text{P}(\text{SiPr}_3)(\text{SiFTrip}_2)]_2$ ($\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**L**), konnte von *Driess* synthetisiert werden (Gleichung 3). **L** kann als Beispiel für ein Carbenanaloge aufgefasst werden, wobei die elektronische Struktur doch erheblich von diesem abweicht. Das Fluoratom an einer der beiden Silangruppen wurde eingeführt, um durch Fluorosilaneliminierung eine mögliche $\text{Si}=\text{P}$ -Doppelbindung zu erreichen.^[20] Über den Ausgang dieses Vorhabens wurde allerdings bisher nicht berichtet.

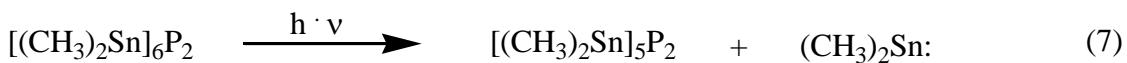
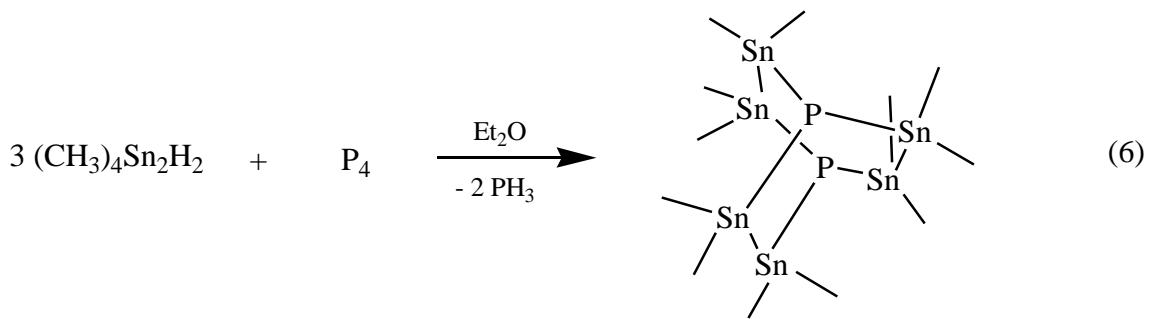


Bei den phosphorverbrückten Sn(IV)-Verbindungen sind vor allem monomere und dimere Verbindungen beschrieben worden.^[21, 22] *Hänssgen et al.* erhielten bei der Reaktion von $t\text{Bu}_3\text{SnCl}$ mit $\text{Li}t\text{BuPH}$ das als Monomer vorliegende Stannylphosphan $t\text{Bu}_3\text{SnPH}t\text{Bu}$ (Gleichung 4).^[23] Mit $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ und $\text{Li}t\text{BuPH}$ hingegen entsteht kein PH-substituiertes Stannylphosphan, sondern in einer Kondensationsreaktion das cyclische Diphosphadistannetan $(t\text{Bu}_2\text{SnPtBu})_2$ (Gleichung 5).^[21, 23]





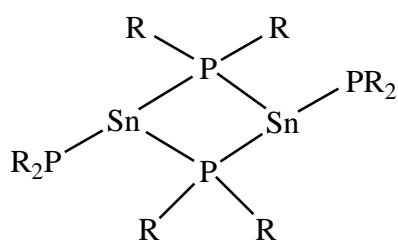
Eine Ausnahme stellt die von *Dräger* beschriebene käfigartige Verbindung $[(CH_3)_2Sn]_6P_2$ dar, bei der neben Sn–P-Bindungen auch Sn–Sn-Bindungen beobachtet werden konnten. Diese wird bei der Reaktion von $(CH_3)_4Sn_2H_2$ mit P_4 erhalten (Gleichung 6) und führt durch lichtinduzierte Disproportionierung zu $[(CH_3)_2Sn]_5P_2$ (Gleichung 7).^[24]



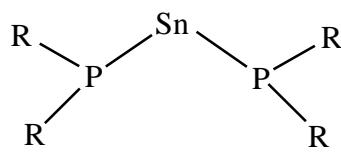
Phosphanylstannylene sind bereits seit 1977 bekannt, als *du Mont* die dimere Verbindung $[\text{Sn}(\text{P}t\text{Bu}_2)_2]_2$ durch Salzeliminierungsreaktion von SnCl_2 oder $\text{Et}_3\text{P}-\text{SnCl}_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{KP}t\text{Bu}_2$ darstellen konnte, welche zwei verbrückende und zwei terminale Phosphanido-Substituenten besitzt.^[19, 25] Darauf folgten weitere, zu den oben erwähnten Ge/P-Verbindungen analoge phosphorverbrückte Zinn(II)-Verbindungen, wie z.B. das von Cowley dargestellte $[\text{Li}(\text{THF})][\text{Sn}(\text{P}t\text{Bu}_2)_3]$ ^[26] (vgl. Verbindung **K**) oder die heteroleptische Verbindung $[\text{Sn}(\text{P}t\text{Bu}_2)_2\text{Cl}]_2$ ^[27] (vgl. Verbindung **H**).

Die hier aufgeführten Phosphanylstannylene besitzen ausnahmslos verbrückende Phosphanido-Substituenten, welche stärkere verbrückende Eigenschaften als entsprechende Amido-Substituenten aufzeigen. Im Gegensatz dazu wird die heteroleptische Verbindung $[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ durch Chloratome verbrückt.^[28]

Ein alternativer Zugang zu phosphorverbrückten Sn(II)-Verbindungen anstelle der üblichen Zinn(II)-Halogenide als Ausgangsstoffe gelang *Buhro et al.* durch die Synthese der Ausgangsverbindung $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.^[29] Bei der Brönsted-Säure-Base-Reaktion von primären und sekundären Silylphosphanen mit diesem Zinnamid stellt die Abspaltung des Hexamethyldisilazans die Triebkraft dar. Die Reaktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{LiP}(\text{SiPh}_3)_2$ ergibt die dimere Verbindung $[\text{Sn}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (**M**),^[30] bzw. die monomere Verbindung $\text{Sn}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ (**N**).^[31] Die Verbindung **M** zeigt, ebenso wie die bereits angeführte Spezies $[\text{Sn}(\text{P}t\text{Bu}_2)_2]_2$, einen verbrückenden R_2P -Substituenten. Während in der oben erwähnten Ge/P-Verbindung die terminalen R_2P -Gruppen trans-Orientierung aufzeigen, sind bei der Verbindung $[\text{Sn}\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ die terminalen Substituenten cis-orientiert. Dass die Verbindung $\text{Sn}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ in seiner monomeren Form isoliert werden kann, zeigt die entscheidende Rolle, welche sterisch anspruchsvolle Substituenten bei der Darstellung des ersten mononuklearen Phosphanidostannylens spielt. *Driess* synthetisierte später die zur Germaniumspezies **L** analoge monomere Verbindung $\text{Sn}[\text{P}(\text{SiPr}_3)(\text{SiFTrip}_2)]_2$.^[20]



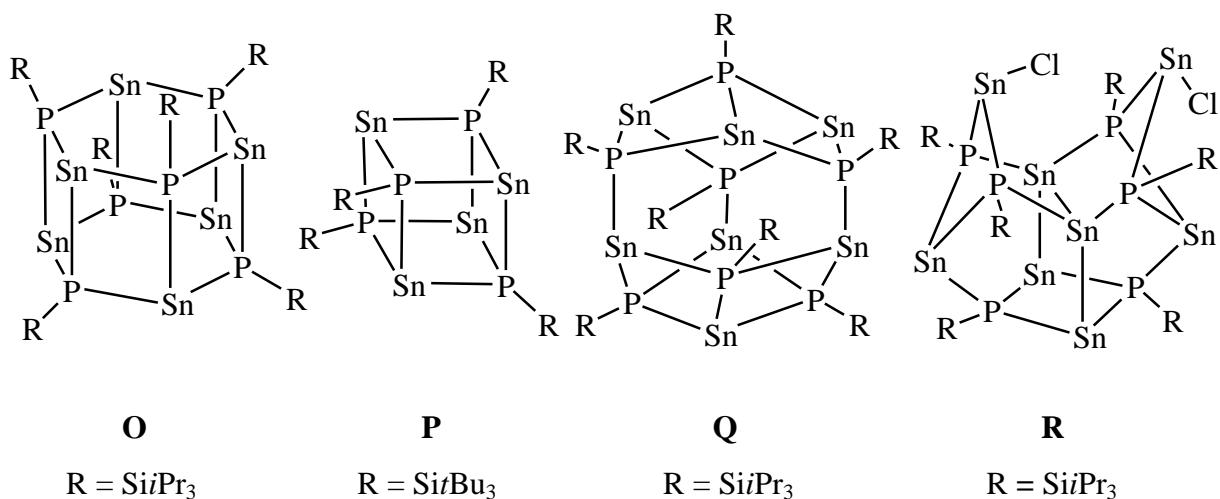
M R = SiMe₃



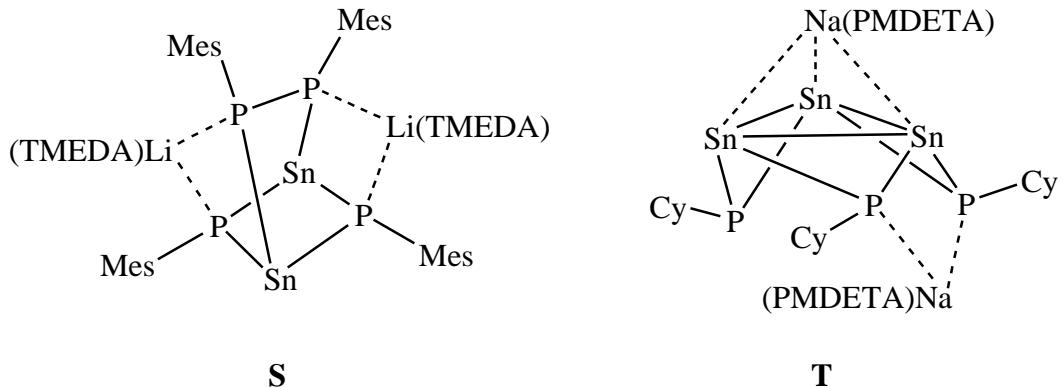
N R = SiPh₃

Bei der Reaktion von primären Silylphosphanen R_3SiPH_2 ($R = iPr, tBu$) mit $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ wurden in Abhängigkeit von der Größe des Substituenten die beiden käfigartigen $Sn(II)$ -Spezies $[Sn_6(PSiPr_3)_6]$ (**O**) sowie $[Sn(PSitBu_3)]_4$ (**P**) erhalten.^[32-34] Dagegen wurde in der Gruppe um *von Hänsch* durch Salzeliminierungsreaktion von $Li_2PSiiPr_3$ mit $SnCl_2$ nicht die zu **O** analoge hexamere Verbindung, sondern die heptamere Käfigverbindung $[Sn_7(PSiPr_3)_7]$ (**Q**) dargestellt.^[12] Ebenfalls die heptamere Form $[Sn_7(PR)_7]$ erhielt die Gruppe um *Wright* bei der Reaktion von $Sn(NMe_2)_2$ mit RPH_2 ($R = tBu$, cyclohexyl, 1-Adamantyl).^[35] Solche Sn/P -Käfigverbindungen sind dadurch charakterisiert, dass sich sowohl die Zinnatome, als auch die R_3SiP -Gruppen in trigonal pyramidaler Umgebung befinden. Dabei ist jedes Zinnatom durch jeweils zwei σ -Bindungen und eine dative $P \rightarrow Sn$ -Bindung, welche durch den gesamten Käfig alternieren, an Phosphor geknüpft.

Ebenfalls durch *von Hänsch* konnte die erste bekannte gemischtvalente Käfigverbindung der Elemente der 14. und 15. Gruppe $[Sn_8(PSiPr_3)_6Cl_2]$ (**R**) synthetisiert werden.^[12] **R** wird erhalten, wenn die gleiche Reaktion wie bei der Darstellung von **Q** mit einem geringen Überschuss des Metallsalzes durchgeführt wird. Diese Verbindung besitzt im Vergleich mit **Q** jeweils zwei Zinn- und Chloratome mehr. Der formale negative Ladungsanteil beläuft sich hierbei auf -14 (-2 für jedes $PSiPr_3$ -Fragment, -1 für jedes Chloridatom). Aufgrund der Ladungsneutralität besteht dieses Molekül aus zwei verschiedenen Typen von Zinnatomen. Die vier äußeren Zinnatome besitzen die formalen Oxidationsstufe $+2$ und die vier tetraedrisch umgebenen teilen sich eine Ladung von $+6$. Hieran lässt sich belegen, dass ein Reduktionsprozess stattgefunden haben muss.



Die Gruppe um *Wright* synthetisierte neuartige heterometallische Systeme, indem sie primäre, monolithiierte Phosphane mit Zinnamiden zur Reaktion brachte. So erhielt *Wright* bei der Reaktion von LiPHMes mit $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ in Anwesenheit des zweizähnigen Donorliganden TMEDA unter P-P-Kopplung die Verbindung $[(\text{TMEDA})_2\text{Li}_2\{\text{Sn}(\mu\text{-PMes})\}_2(\text{PMes})_2]$ (TMEDA = Tetramethylethylendiamin) (**S**). Bei der Reaktion von NaPHCy mit $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ in Anwesenheit des dreizähnigen Donorliganden PMDETA hingegen erhielt er unter Sn-Sn-Kopplung die Verbindung $[(\text{PMDETA})_2\text{Na}_2\{\text{Sn}(\mu\text{-PCy})\}_3]$ (PMDETA = Pentamethyldiethylentriamin) (**T**) mit einem planaren Sn_3 -Kern.^[36, 37]



Im Vergleich zu den Ge/P- und Sn/P-Systemen sind bei Blei weitaus weniger Pb(IV)-P-Verbindungen bekannt. So wird nur von einfachen Verbindungen, z.B. Verbindungen des Typs $P(PbR_3)_3$ berichtet.^[38-40]

Bei Phosphorverbindungen des zweiwertigen Bleis wird häufig von Verbindungen mit den gleichen Strukturmotiven wie bei seinen leichteren Homologen, Germanium und Zinn, berichtet. Zum einen kann die planare Vierringspezies $[\text{Pb}(\mu\text{-PR}_2)(\text{PR}_2)]_2$ ($\text{R} = t\text{Bu, SiMe}_3$) auf verschiedenen Wegen dargestellt werden,^[30, 41] zum anderen beschreibt *Driess* die zu den Germanium (**L**)- und Zinnverbindungen isostrukturelle, monomere Bleispezies $\text{Pb}[\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)(\text{SiFTrip}_2)]_2$.^[20]

1.2 Stabilisierung von Ge/P-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl durch sterisch anspruchsvolle Terphenylliganden

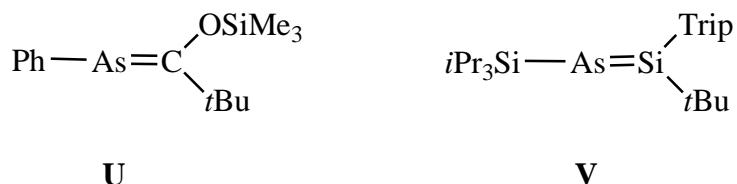
Verbindungen, in denen der Phosphor niedrig koordiniert ist ($KZ \leq 2$), sind von besonderem Interesse bezüglich ihrer Bindungssituation. Während rein organische Spezies mit $P=C$ -Doppelbindungen seit langer Zeit bekannt sind,^[42] sind Phosphorverbindungen mit Dreifachbindungen zum Kohlenstoffatom, sowie Phosphor-Metall-Mehrfachbindungen erst etwas später in den Fokus der Forschung geraten. Übergangsmetallkomplexe, die einen P_1 -Liganden in einem dreifach gebundenen Phosphido-Komplex oder in einer mehrfach gebundenen verbrückenden Spezies enthalten, konnten erst in den letzten Jahren entdeckt werden.^[43-45] Von analogen Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Phosphor und Hauptgruppenelementen der höheren Achterperioden sind hingegen nur einige bekannt, die Doppelbindungen aufweisen. Die entsprechenden dreifachgebundenen Spezies stellen noch eine recht junge Verbindungsklasse dar.

Ein bedeutender Grund für das große Interesse an der Darstellung von stabilen Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen höherer Hauptgruppen ist der, dass diese Forschungsergebnisse der sogenannten Doppelbindungsregel widersprechen.^[46] Diese empirisch aufgestellte Regel besagt, dass es den Elementen der Perioden ≥ 3 nicht möglich sei, stabile Verbindungen mit $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Mehrfachbindungen auszubilden. Die geringe Tendenz der schwereren Hauptgruppenelemente, sich an Mehrfachbindungen zu beteiligen, zeigt sich in der ungleich geringeren Anzahl dieser Verbindungen, insbesondere wenn man sie mit den 2p-Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff vergleicht. In Tabelle 1 ist der gegenwärtige Stand an bekannten Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14 ($E = C, Si, Ge, Sn$) und den schwereren Elementen der Gruppe 15 ($E' = P, As, Sb$) zusammengefasst. Elementkombinationen, für die Beispiele vorliegen, werden mit den Lewis-Formeln $R_2E=E'R$ sowie $RE\equiv E'$ symbolisiert, wobei R einer alkyl-, aryl-, R'_2N - oder $R'O$ -Gruppe entspricht.^[47-49]

Tabelle 1: Übersicht über den gegenwärtigen Stand an bekannten Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14 (E = C, Si, Ge, Sn) und den schwereren Elementen der Gruppe 15 (E' = P, As, Sb).

	C	Si	Ge	Sn
P	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=P \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si=P \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Ge=P \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Sn=P \\ \\ R \end{array}$
As	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=As \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si=As \\ \\ R \end{array}$	–	–
Sb	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=Sb \\ \\ R \end{array}$	–	–	–
P	$R-C \equiv P$	–	–	–
As	$R-C \equiv As$	–	–	–
Sb	–	–	–	–

Becker gelang es 1976, das Phosphaalken $RP=C(OSiMe_3)tBu$ (R = Me, *t*Bu, C_6H_{11} , Ph) isolieren.^[50] Es war damit das erste stabile Derivat, welches Mehrfachbindungen zwischen schweren Elementen der 14. und 15. Gruppe aufwies. Obwohl $PhAs=C(OSiMe_3)tBu$ (**U**), das erste stabile Beispiel eines Arsaalkens, ebenfalls schon seit 1977 bekannt ist,^[51] sind derartige Arsenderivate im Vergleich weitaus seltener.^[52] Verbindungen mit $Sb=C$ -Doppelbindungen wurden hingegen erst in den letzten 15 Jahre entdeckt, dementsprechend gering fällt bis dato die diesbezügliche Informationslage aus.^[53-57] Der erste stabile Vertreter eines Arsasilens, $tBu(Trip)Si=As(SiPr_3)$ (**V**), findet ebenfalls erst 1995 Erwähnung.^[58]



Stabile Verbindungen vom Typ $R_2E=PR'$ der schwereren Homologen der Gruppe 14 konnten für Silizium^[59-61] bereits 1984, für Zinn^[62, 63] erstmals 1985, beschrieben werden. Diese wurden generell durch sterisch anspruchsvolle Arylgruppen (Mes, Trip, oder Mes*; Siehe Abbildung 1) oder aliphatische Gruppen (*t*Bu oder CH(SiMe₃)₂) kinetisch stabilisiert. Darüber hinaus konnten die *P*-Silyl- und *P*-Phosphanylderivate in Verbindungen vom Typ $R_2Si=PSiR'_3$ bzw. $R_2Si=PPR'_2$ dargestellt werden.^[64, 65]

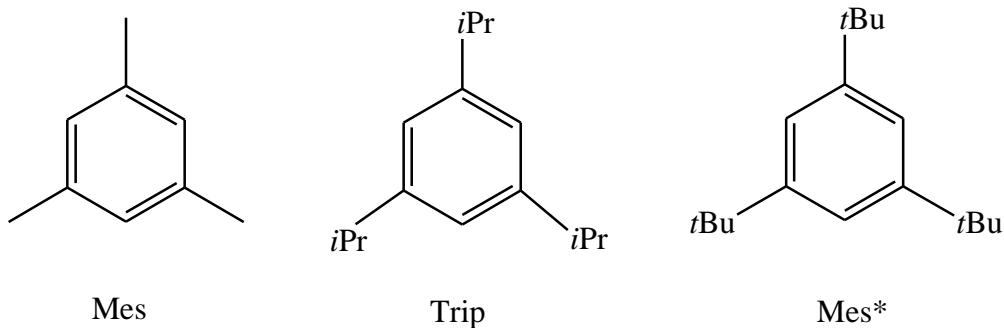
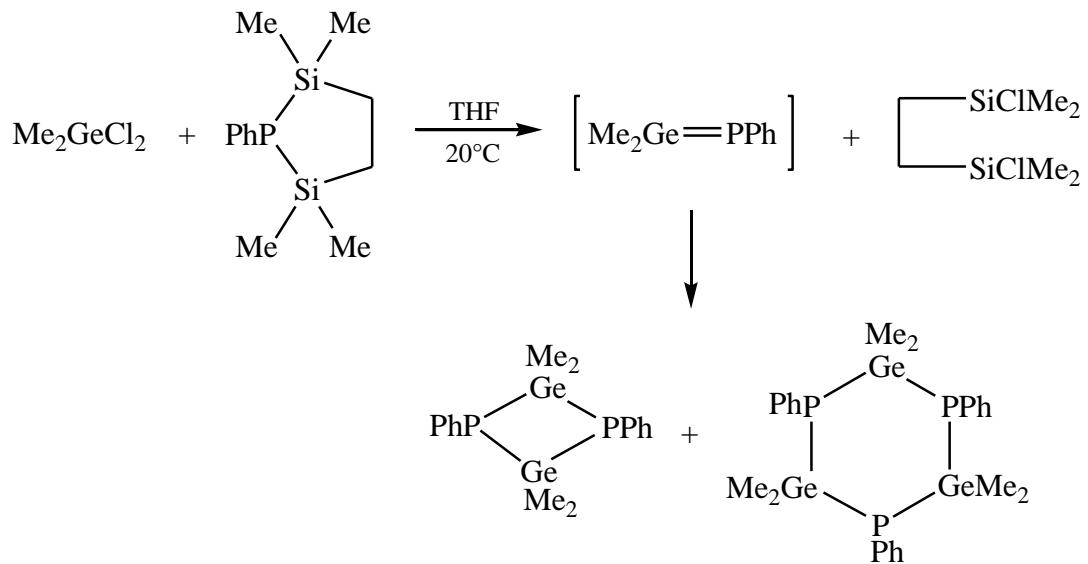


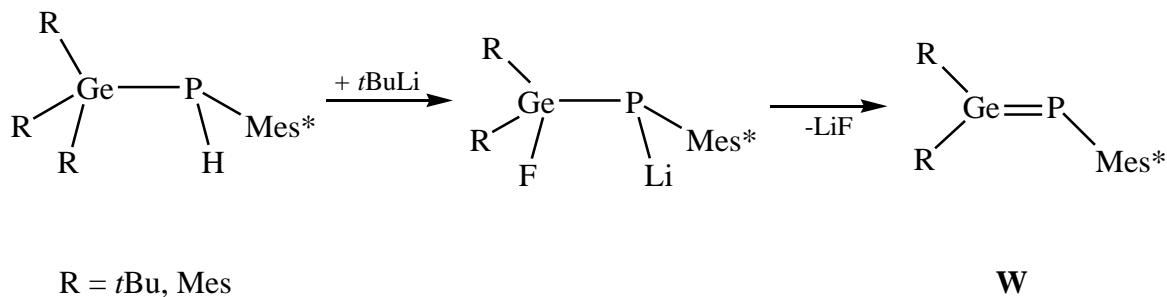
Abbildung 1: Ausgewählte Beispiele für sterisch anspruchsvolle Arylgruppen: Mes, Trip und Mes*.

Für Germanium-Phosphor-Verbindungen wurden Doppelbindungen erstmals als reaktive Intermediate in der Reaktion von Me_2GeCl_2 mit 2,5-Disilaphospholan beschrieben (Schema 1), wobei Ge/P-Ringe vom Typ $(Me_2Ge-PPh)_n$ ($n = 2,3$) isoliert wurden.^[66, 67] Das vorgeschlagene Intermediat wurde mittels Abfangreaktionen durch Insertion von Thiiran bei tiefen Temperaturen bestätigt.



Schema 1: Reaktion von Me_2GeCl_2 mit 2,5-Disilaphospholan.

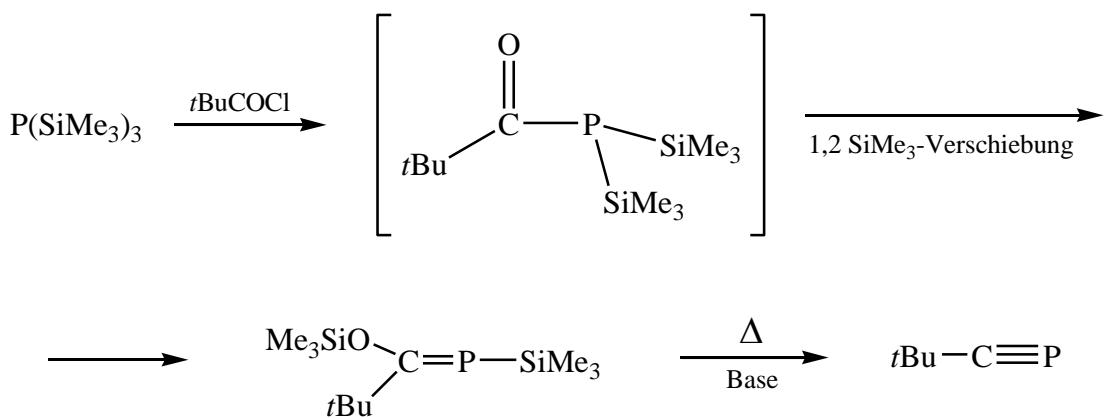
Die ersten stabilen Verbindungen mit einer $\text{Ge}=\text{P}$ -Doppelbindung wurden durch Fluorwasserstoff-Eliminierung der entsprechenden Fluorogermylphosphane unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen Resten dargestellt (Schema 2).^[68, 69] Diese thermochromen Germaphosphene $\text{R}_2\text{Ge}=\text{PMes}^*$ (**W**) ($\text{R} = t\text{Bu, Mes}$) sind bei -70°C gelb und bei 80°C rot.



Schema 2: Synthese der ersten stabilen Verbindungen, die eine Doppelbindung zwischen Germanium und Phosphor enthalten.

Der Doppelbindungscharakter der Germanium-Phosphor-Bindung wurde auch durch Untersuchungen der chemischen Reaktivität am Beispiel von $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{PMes}^*$ (**W**) gestützt. Diese zeigen, dass es an der polaren Doppelbindung zu den erwarteten Additionsreaktionen mit Wasser, Alkoholen, Thiolen, Aminen, Halogenen und organischen Säuren kommt.^[70] Alle Verbindungen, die eine $\text{E}=\text{P}$ -Doppelbindung ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) enthalten, weisen aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede von E und P eine stark polarisierte Bindung auf.

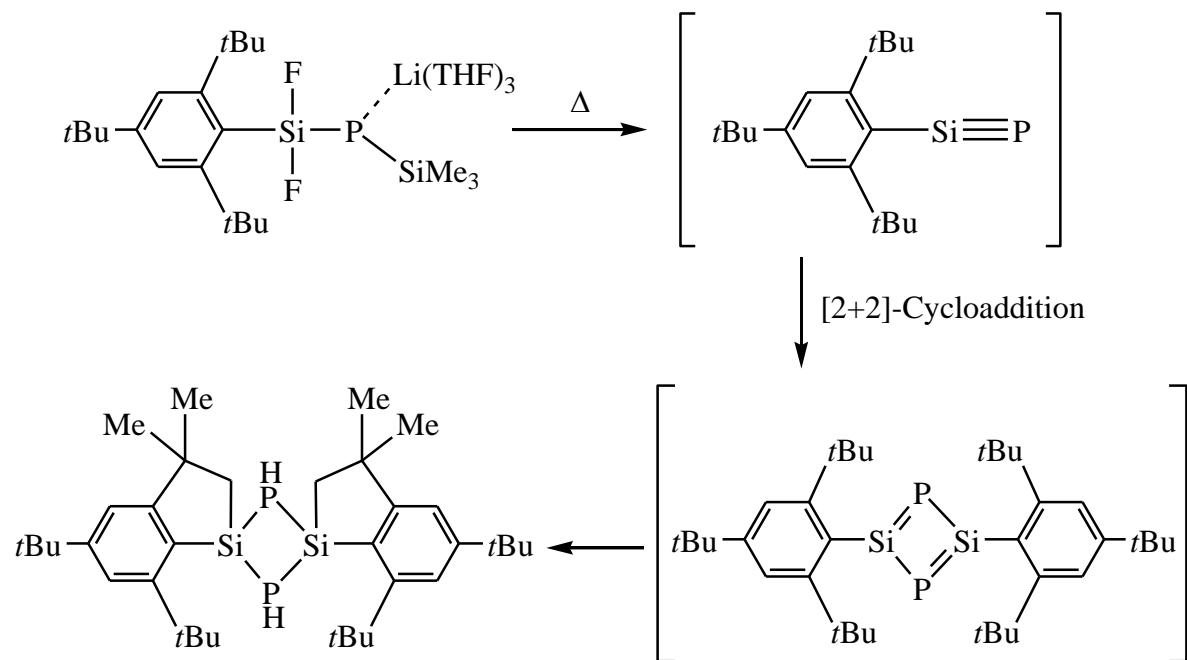
Bereits im Jahre 1961 wurde das Phosphaalkin $\text{HC}\equiv\text{P}$ durch *Gier*^[71] entdeckt. Eine systematische Weiterentwicklung der Chemie dieser Verbindung war jedoch aufgrund der Instabilität nicht möglich. Erst vor knapp drei Jahrzehnten gelang es *Becker et al.*, das erste kinetisch stabilisierte Phosphaalkin ($t\text{BuC}\equiv\text{P}$) zu isolieren (Schema 3).^[72] Durch eine verbesserte Synthese^[73-75] ermöglichte das *tert*-Butylphosphaalkin den Zugang zu dieser Verbindungsklasse mit $\text{C}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung in präparativen Ausbeuten. Daraufhin konnten viele weitere Vertreter dieser Gruppe beschrieben werden.^[76-79] Das Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen wurde in der Folge sowohl für phosphaorganische^[1, 74, 75, 80, 81] als auch für koordinationschemische Zwecke intensiv erforscht.^[42, 82-85]



Schema 3: Synthese des ersten kinetisch stabilisierten Phosphaalkins, *t*BuC≡P.

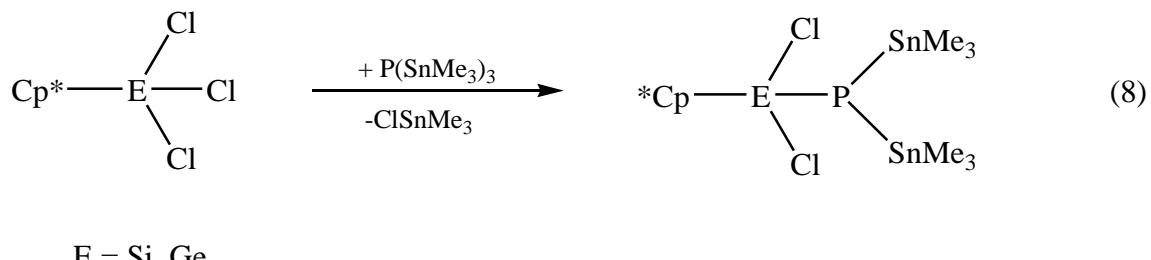
Arsaalkine, welche die 1986 dargestellte erste stabile Verbindung $\text{Mes}^*\text{C}\equiv\text{As}$ aufweisen, sind im Vergleich zu den Phosphaalkinen extrem selten.^[86] Eine neue Entwicklung auf diesem Gebiet stellen hier die Borderivate $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{P}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{As}]^-$ mit ihren Phospha- und Arsaehtinylliganden dar.^[87]

Das seit vielen Jahren bestehende Engagement des Lehrstuhls von Professor Scheer^[88-97] in der Chemie der Phosphaalkine widmet sich der Fragestellung, ob neben Kohlenstoff auch andere Vertreter der Gruppe 14 für die Darstellung von Verbindungen, die eine Dreifachbindung zum Phosphoratom besitzen, geeignet sind. Bisher konnten Verbindungen, die eine E≡P-Dreifachbindung (E = Si, Ge, Sn, Pb) enthalten, weder nachgewiesen noch isoliert werden. Lediglich eine Verbindung mit einer Si≡P-Dreifachbindung, Mes*Si≡P, wird als mögliches Intermediat bei der Thermolysereaktion von Mes*Si(F)₂P[Li(THF)₃]SiMe₃ vorgeschlagen. Die Existenz dieser Verbindung wird dabei basierend auf der Natur der isolierten Produkte postuliert (Schema 4).^[98] Matrixisolationsstudien ergeben ebenfalls einen möglichen Zugang zu der Verbindung H₃SiP und ihren Isomeren.^[99]



Schema 4: Thermolysereaktion von Mes*Si(F)₂P[Li(THF)₃]SiMe₃. Postulierung einer ersten Verbindung mit einer Si≡P-Dreifachbindung (Mes*Si≡P) als mögliches Intermediat.

Niecke und Pietschnig beschrieben die ersten strukturell charakterisierten Bis(stannylyl)phosphanyl-substituierten Dichlorosilane bzw. -germane, $\text{Cp}^*\text{ECl}_2\text{P}(\text{SnMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) (Gleichung 8).^[100] Die Autoren postulierten, dass diese Verbindungen ideale Vorstufen darstellen, durch 1,2-Chlorostannaneliminierung ungesättigte P/Si- und P/Ge-Einheiten zu erhalten, um letztlich Dreifachbindungen zwischen Silizium bzw. Germanium und Phosphor generieren zu können. Ebenfalls mit dem Ziel, stabile Derivate mit $\text{E}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung zu realisieren, synthetisierte Driess *et al.* das Phosphasilene $\text{RR}'\text{Si}=\text{PH}$ ($\text{R} = \text{Ph}^* = -2,6\text{-Trip-C}_6\text{H}_3$; $\text{R}' = \text{Si}(\text{Bu}_3)_2$) und dessen Zinksalz.^[101]



Ein ganz neues Kapitel in der Chemie der Mehrfachbindungen wurde durch die Einführung der sogenannten Terphenylliganden aufgeschlagen. Bei der Stabilisierung von vielen Übergangsmetall- sowie Hauptgruppenverbindungen, die Atome in neuen Bindungszuständen besitzen, hat sich die Verwendung von sperrigen, einzähnigen Liganden als sehr vorteilhaft erwiesen.^[102, 103] Dies zeigt sich letztlich auch dadurch, dass Philip P. Power die Isolierung einer Verbindung mit einer formalen Fünffachbindung zwischen zwei Chrom(I)-Zentren gelang.^[104] Solche Terphenylsubstituenten besitzen eine zentrale Phenyleinheit, an der zwei Phenylringe in meta-Position zueinander gebunden sind, die ihrerseits wieder an ihren ortho- und manchmal auch para-Positionen substituiert sind (Abbildung 2). Die beiden äußeren Arylringe stehen nahezu lotrecht im Verhältnis zum zentralen Ring, und sorgen somit für einen keilförmigen Raum, der sein reaktives Zentrum vor Angriffen schützt.^[103]

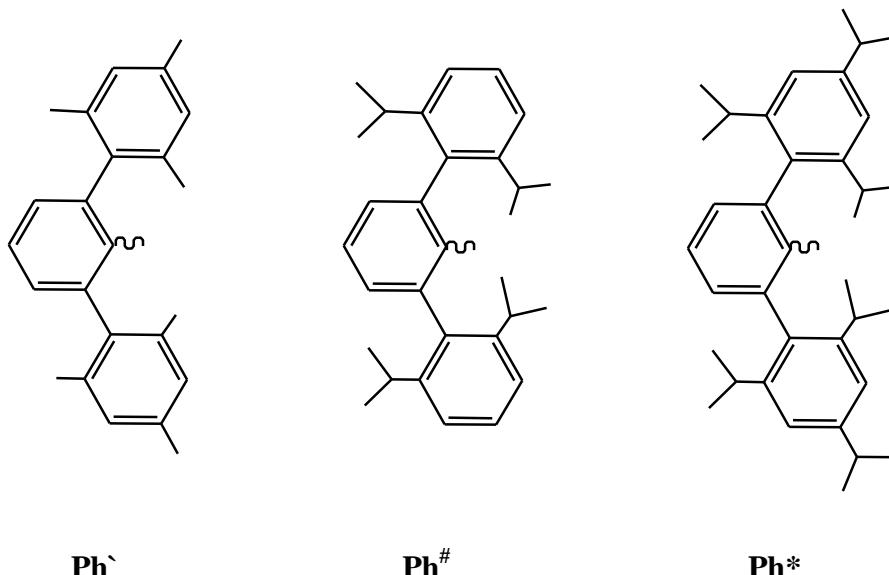
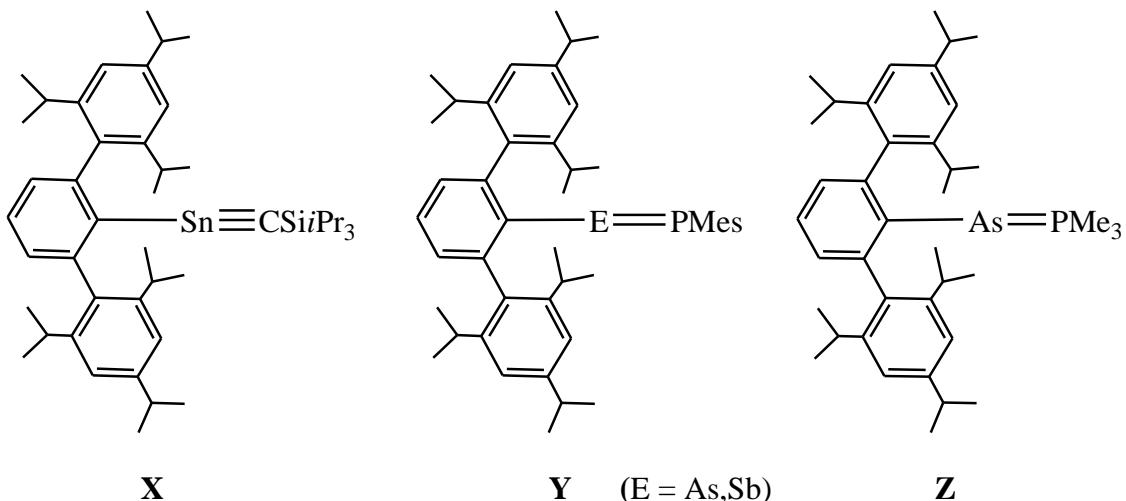


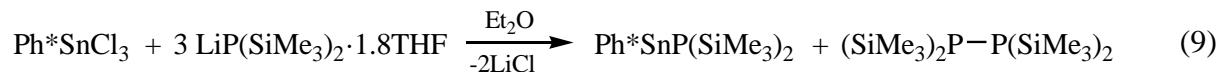
Abbildung 2: Die drei gebräuchlichsten sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden.

Die stabilisierende Wirkung von Terphenylsubstituenten an Hauptgruppenelementverbindungen beruht sowohl auf kinetischen, als auch auf thermodynamischen Gründen. Diese sorgen für eine hohe Aktivierungsenergie, z.B. für eine Umlagerung bei Dimerisierung, oder beeinflussen die relativen Energien zwischen monomeren oder dimeren Strukturen.^[105]

Die Gruppe um *Power* konnte durch die Verwendung von Terphenylliganden mehrere Alkinanaloga für Germanium, Zinn und Blei, sowie verschiedene reduzierte Derivate synthetisieren.^[106-113] Während viele neue homonukleare Hauptgruppenelementverbindungen durch Reduktion von Terphenylelementhalogeniden (z.B. Ph^{*}GeCl₂ und Ph^{*}SnCl) dargestellt wurden,^[114] schenkte man den heteronuklearen Vertretern weitaus weniger Beachtung. Die Erforschung des Gebiets zur Verwendung von sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden zur Stabilisierung von Mehrfachbindungen zwischen Atomen aus zwei verschiedenen Hauptgruppen steht daher noch an ihren Anfängen. Die Existenz des neuen Stannaacetylens, Ph^{*}Sn≡C(Si*i*Pr₃) (**X**) als reaktives Intermediat wurde beschrieben^[115] und die assymmetrischen Dipnikogenverbindungen Ph^{*}E=PMes (E = As, Sb) (**Y**) synthetisiert.^[116] Außerdem wurden die neuartigen Arsa-Wittigreagenz-Verbindungen ArAs=PMe₃ (Ar = Ph[`], Ph^{*} (**Z**)), bei denen das Phosphoratom in der formalen Oxidationsstufe +5 vorliegt, durch *Protasiewicz et al.* dargestellt.^[117]



Von Brian P. Johnson wurden im eigenen Arbeitskreis Untersuchungen mit dem Ziel der Darstellung der Verbindung $\text{Ph}^*\text{Sn}\equiv\text{P}$, einer ersten Verbindung mit $\text{Sn}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung, durchgeführt. Er synthetisierte die Sn(IV)-Verbindung Ph^*SnCl_3 und setzte diese mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ um, mit dem Ziel $\text{Ph}^*\text{SnCl}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ zu generieren, welches dann entweder thermisch oder photolytisch induziert zur Zielverbindung $\text{Ph}^*\text{Sn}\equiv\text{P}$ weiterreagieren sollte. Jedoch erfolgte bei der Reaktion von Ph^*SnCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ eine Reduktion zur Sn(II)-Verbindung $\text{Ph}^*\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$ (Gleichung 9).^[118]



Die Redoxstabilität von Ge(IV)-Verbindungen ist höher als die für Sn(IV)-Verbindungen. Deshalb könnte, um die Reduktion der Sn(IV)-Verbindung zu umgehen, die entsprechende Ge(IV)-Verbindung Ph^*GeCl_3 als mögliche Ausgangsverbindung dienen, um eine Verbindung des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ mit einer $\text{Ge}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung darzustellen. Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte die Verbindung Ph^*GeCl_3 synthetisiert werden, sowie erste Untersuchungen in diese Richtung durchgeführt werden.^[13]

Die Stabilität von dreifachgebundenen RE≡P-Systemen (R = Si, Ge) wurde z.B. durch quantenchemische Rechnungen für Beispiele vorhergesagt, in denen R eine sperrige Terphenylgruppe repräsentiert,^[119] sodass es lohnenswert erscheint, weitere Untersuchungen in dieser Richtung durchzuführen.

1.3 Käfigverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe

In der Physik und der Chemie versteht man unter dem Begriff Cluster im weitesten Sinne eine Ansammlung von Atomen oder Molekülen.^[120, 121] Enthalten solche Verbindungen Metallatome, so spricht man von einem Metallatomcluster. Die Definition dieser Verbindungsklasse von *Cotton* aus dem Jahre 1966 lautet: „those containing a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms even though some non-metal atoms may be associated intimately with the cluster“.^[122] Der Begriff selbst wurde in den darauffolgenden Jahrzehnten immer wieder neu definiert, sodass man heute auch käfigartige Metallkomplexe, in welchen Hauptgruppenelemente die Metallatome verbrücken und die durch eine Ligandenhülle nach außen hin abgeschirmt sind, ebenfalls zu dieser Verbindungsklasse zählen darf.

Da die in der Arbeit beschriebenen Verbindungen vor allem Nichtmetalle beinhalten, ist der Begriff Cluster sicher besser durch den Begriff der Käfigverbindungen zu ersetzen. Unter Käfigverbindungen versteht man: „polycyclische Verbindungen, die die Form eines Käfigs besitzen“.^[123] Der Übergang zu den vollständig Metallatom tragenden Systemen bei den schwereren Elementen der Gruppe 14 ist fließend. Daher sollen im Folgenden die Begriffe Käfig- bzw. Clusterverbindung parallel verwendet werden.

Aufgrund ihrer geringeren Größe haben Käfig- bzw. Clusterverbindungen Eigenschaften, die sich von denen eines makroskopischen Festkörpers unterscheiden. Da jedoch auch die aus der Molekülchemie bekannten Konzepte über die Eigenschaften dieser Verbindungen oft versagen, stellen Käfig- bzw. Clusterverbindungen ein Bindeglied zwischen Molekül- und Festkörperchemie dar.

Aufgrund dieser Funktion als Bindeglied und dem seit 20 Jahren starken Interesse an der Synthese und den Eigenschaften von Nanopartikeln und Käfigmolekülen, sind Käfigverbindungen ein intensiv untersuchtes Thema auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie.^[124-133] Die Forschung befasst sich unter anderem mit der Frage, wie sich aus den Eigenschaften eines Moleküls die makroskopischen Eigenschaften eines Festkörpers entwickeln lassen. Des Weiteren beruht das Interesse an derartigen Verbindungen auf deren

möglichen Einsatz in der Katalyse, sowie auf ihren optischen und elektronischen Eigenschaften.^[134-138]

Es ist auffallend, dass die Forschung auf dem Gebiet der Käfig- bzw. Clusterverbindungen von Übergangsmetallen sehr intensiv betrieben wurde. Mitunter wird von einer Vielzahl an pentel-, chalkogeno- und halogenoverbrückten Metallclusterverbindungen berichtet.^[139-143] Im Gegensatz dazu wird von ligandenstabilisierten Käfig- bzw. Clusterverbindungen, aufgebaut aus Hauptgruppenelementen, in vergleichsweise geringerem Maße berichtet.^[144-146] Hier sind vor allem 13/15-Verbindungen hinsichtlich ihrer Bedeutung als Halbleitermaterialien zu erwähnen. In den letzten Jahren stieg allerdings auch das Interesse an Verbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe. Motive dafür sind vor allem die Suche nach neuen Koordinationsmodi, sowie die Einsatzmöglichkeit solcher Verbindungen als eventuelle Prekursoren bei der Darstellung von Nanopartikeln und anderen neuen Materialien.

In Kapitel 1.1 wurde bereits eine Übersicht über die Chemie der Käfigverbindungen der Elemente der 14. und 15. Gruppe gegeben.

Bei diesen Käfigverbindungen liegen die Metallatome in den allermeisten Fällen in ein und derselben Oxidationsstufe vor. Während Silizium in Verbindungen stets in der Oxidationsstufe +4 vorliegt, findet man bei Germanium, Zinn und Blei auch die zweiseitige Form. Für Zinn und Blei gibt es in der Literatur viele Beispiele von Verbindungen in denen die Metallatome in gemischter Valenz vorliegen, wie zum Beispiel in Zinnsequioxid (Sn_2O_3) und in der inversen Spinellverbindung Bleimennige (Pb_3O_4). Beim Germanium gibt es hingegen nur einige Verbindungen, bei denen Germanium in zwei verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegt, und nach den vorliegenden Informationen nur die von Kanatzidis synthetisierte polymere Verbindung $\text{1/}_{\infty}\{[\text{Ge}_5\text{Te}_{10}]^{4-}\}$, bei der das Germanium in den drei verschiedenen formalen Oxidationsstufen +2, +3 und +4 vorliegt.^[147] Bei Zinn berichtet von *Hänisch* von der ersten bekannten Tetrel/Phosphorverbindung $[\text{Sn}_8(\text{PSiPr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**R**)^[12] bei der das Element der 14. Gruppe in verschiedener Wertigkeit vorliegt (siehe 1.1). Über gemischtvalente Ge/P- bzw. Pb/P-Verbindungen wurde hingegen bisher noch nicht berichtet.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist die Verwendung von Phosphanliganden zur Darstellung von neuen Verbindungen der schwereren Homologen der 14. Gruppe mit niedriger Koordinationszahl. Die Zielstellung dieser Arbeit umfasst dabei verschiedene Gebiete der Molekülchemie. Im ersten Themenbereich ergaben sich aufbauend auf den früheren Ergebnissen des Arbeitskreises Scheer zur „Stabilisierung von Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen mit sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden“ und anknüpfend an meine eigene Diplomarbeit folgende Zielsetzungen:

- Einsatz des sperrigen Terphenylliganden Ph^* an Germanium zur Darstellung von Ge/P-Verbindungen als Ausgangsverbindungen mit einer relativ stabilen $\text{Ge}-\text{C}_{\text{Aryl}}$ -Bindung, wodurch das Germaniumatom auf einer Seite sterisch abgesättigt ist.
- Untersuchung der Eignung solcher Terphenylgermaniumphosphanide als geeignete Vorstufen zur Synthese von Verbindungen, die eine $\text{Ge}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung vom Typ $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ enthalten

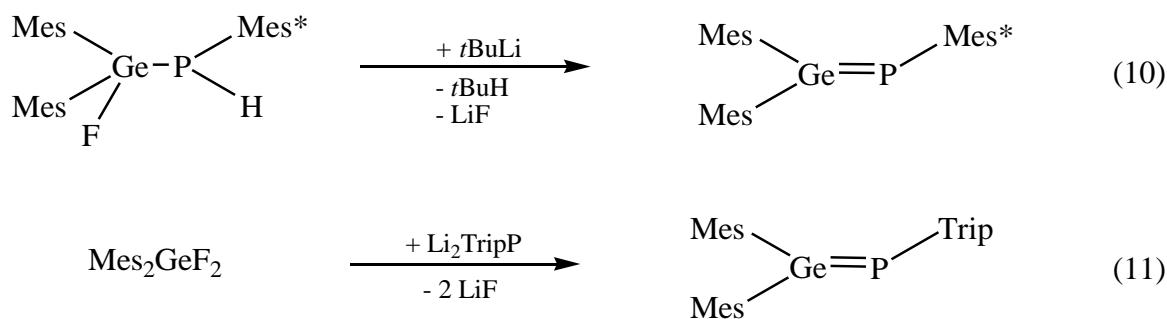
Im zweiten Abschnitt sollen Käfigverbindungen der schwereren Elemente der 14. Gruppe und Phosphor im Fokus stehen. Wie aus dem dargelegten Literaturstand ersichtlich ist, finden bei der Synthese solcher Käfigverbindungen verschiedene Konzepte ihre Anwendung. In der vorliegenden Arbeit sollte von den Metallhalogeniden der schwereren Elemente der Gruppe 14 ausgegangen werden. Ein Grund hierfür liegt in ihrer leichten Zugänglichkeit, ihr größter Vorteil jedoch ist, dass sie Reaktionen begünstigen, bei denen Salzeliminierung die Tiebkraft darstellt. Daher galt es, folgende Themen zu bearbeiten:

- Darstellung von Käfigverbindungen der Elemente der 14. Gruppe und Phosphor, bei denen das Element der 14. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt
- Darstellung von Käfigverbindungen der Elemente der 14. Gruppe und Phosphor, mit dem Element der 14. Gruppe in verschiedenen formalen Oxidationsstufen
- Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere die Veränderung der Stöchiometrie von Metallsalz zu Pnikogenverbindung sowie Wahl der Pnikogen- bzw. Tetrelquelle, und Untersuchung der Auswirkungen auf die Käfiggrößen und -geometrien.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Germanium-Phosphor-Verbindungen stabilisiert mit der sterisch anspruchsvollen Terphenylgruppe Ph*

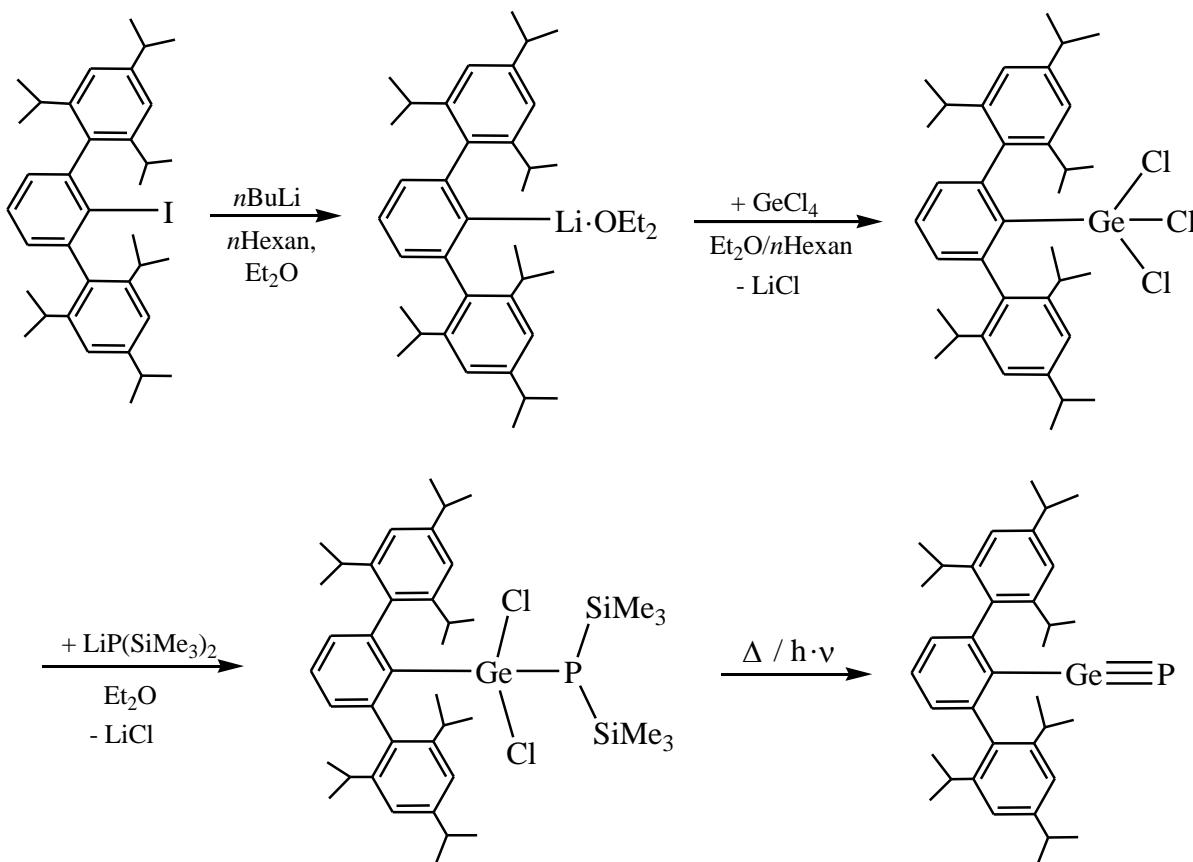
Germanium-Phosphor-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl, sowohl am Germanium-, als auch am Phosphoratom, sind ziemlich selten und können interessante Bindungseigenschaften aufweisen, üblicherweise in der Form von Ge/P-Mehrfachbindungen. Bereits am eigenen Arbeitskreis führte Brian P. Johnson Untersuchungen zur Darstellung von Zinn-Phosphor-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl durch. Nun stellt sich die Frage, ob die stabilisierenden Eigenschaften der Terphenylgruppe auch auf die Verwendung des nächst leichten Vertreters der Gruppe 14, dem Germanium, übertragen werden können. Stabile Phosphagermane wurden bisher auf zwei Wegen erhalten. Zum einen durch Dehydrohalogenierung von Verbindungen der Form $R_2Ge(X)P(H)R$ mittels $tBuLi$ (Gleichung 10), zum anderen durch Reaktion von R_2GeX_2 mit Li_2PR (Gleichung 11).^[148, 149]



Wie in der Einleitung dargelegt, ermöglicht die Verwendung von Ausgangsverbindungen, die Terphenylreste enthalten, seit kurzer Zeit den Zugang zu einer Vielzahl an neuen niedrigkoordinierten Verbindungen. Durch das Realisieren von niedrigen Koordinationszahlen in der Germaniumchemie konnten neue und ungewöhnliche Bindungszustände erschlossen werden.^[150]

Die Verwendung von Ph* als Substituent am Germanium sollte deswegen eine sehr gute Möglichkeit darstellen, um Germanium-Phosphor-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl zu erhalten.

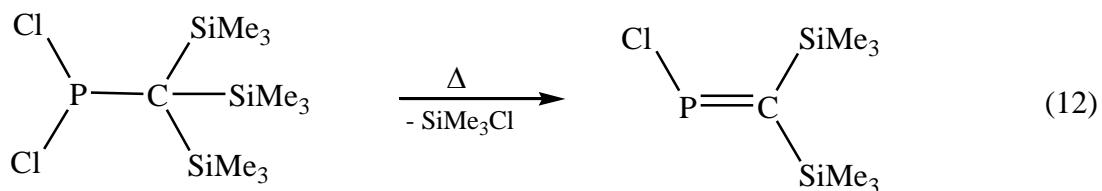
Mit der relativ stabilen Ge–C_{Aryl}-Bindung, die das Germanium auf der einen Seite abschirmt, kann die Reaktivität mit Phosphor an den übrigen Koordinationsstellen untersucht werden. Demzufolge würde eine Terphenyl-Germanium-Phosphanid-Verbindung eine optimale Vorstufe für die Synthese einer Verbindung mit einer Ge≡P-Dreifachbindung des Typs Ph*Ge≡P darstellen. Wie im nachfolgend gezeigten Synthesekonzept dargestellt (Schema 5), soll zuerst Ph*I mit *n*BuLi lithiiert werden, um anschließend durch Reaktion mit Germaniumtetrachlorid die Verbindung Ph*GeCl₃ zu erhalten. Ph*GeCl₃ soll dann mit LiP(SiMe₃)₂ bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden, um die Verbindung Ph*GeCl₂P(SiMe₃)₂ zu generieren, welche dann entweder thermisch oder photolytisch induziert zur Zielverbindung Ph*Ge≡P weiterreagieren soll. Die Experimente, die im folgenden Kapitel beschrieben werden, wurden allesamt mit dieser Zielstellung unternommen.



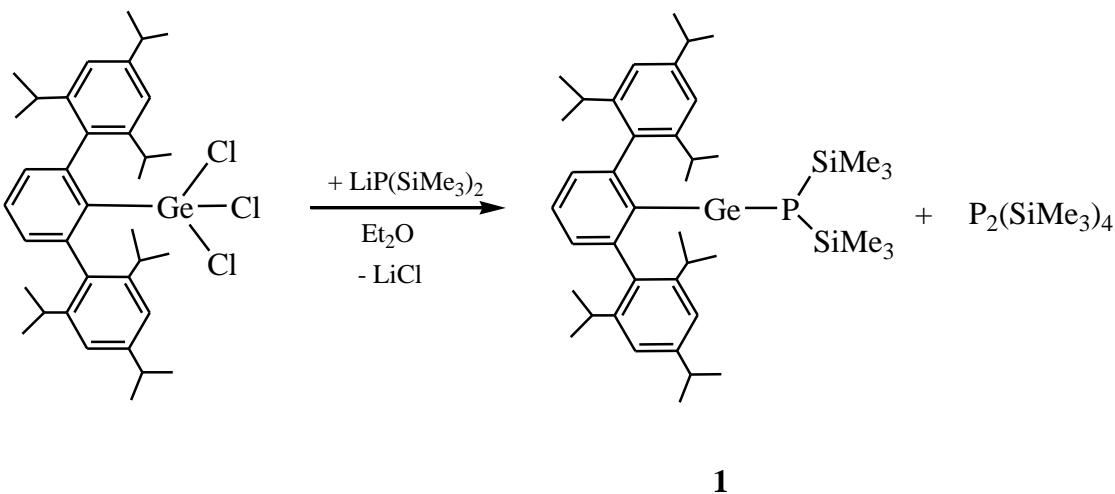
Schema 5: Synthesestrategie zur Darstellung einer Ge/P-Verbindung mit formaler Dreifachbindung des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$.

3.1.1 Darstellung von $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (1)

Bei der Darstellung von Phosphaalkenen wird die Verbindung $(\text{SiMe}_3)_3\text{CPCl}_2$ durch thermisch induzierte Chlorsilaneliminierung zu der Verbindung $(\text{SiMe}_3)_2\text{C}=\text{PCl}$ umgesetzt und somit eine Doppelbindung des Typs $\text{R}_2\text{C}=\text{PR}$ generiert (Gleichung 12).^[151]



Aus diesem Grund wurde Ph^*GeCl_3 untersucht, um herauszufinden, ob es sich nicht zu $\text{Ph}^*\text{GeCl}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ umsetzen lässt, welches dann unter Chlorsilaneliminierung zu $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ führt (siehe Schema 5). Ph^*GeCl_3 wurde bei tiefen Temperaturen mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.8$ THF in Et_2O umgesetzt, wobei sich die Lösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur dunkelrot färbte und die Aufarbeitung der Reaktionsmischung zu roten, stäbchenförmigen Kristallen von $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) führte (Schema 6). Es hat eine Reduktion von Ge(IV) zu Ge(II) stattgefunden. Dies wird ferner durch die Tatsache belegt, dass die Bildung des Oxidationsproduktes $(\text{SiMe}_3)_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie als Singulett bei $\delta = -216$ ppm eindeutig nachgewiesen wurde.^[152]



Schema 6: Reaktionsverlauf der Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$.

Eigenschaften und Charakterisierung von $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**)

Verbindung **1** kristallisiert aus Diethylether bei -28 °C in Form von roten, stäbchenförmigen Kristallen, die in fast allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind, sich in halogenierten Lösungsmitteln jedoch zu unbekannten Produkten zersetzen. Verbindung **1** ist in *n*Hexan thermisch stabil, was sich daran zeigt, dass nach dreistündigem Kochen bei 66 °C keine Veränderung des ^{31}P -NMR-Spektrums zu beobachten ist. Lösungen von **1** zersetzen sich schon durch geringste Spuren von Luftsauerstoff, sodass es unumgänglich ist, anstelle von Stickstoff auf Argon als Schutzgas zurückzugreifen.

Die Aufnahme eines EI-Massenspektrums aus der Reaktionslösung zeigt den Molekülionenionenpeak bei $m/z = 733$ mit der charakteristischen Isotopenverteilung, sowie Peaks, die auf Fragmentierung von Methyl- und *i*Pr-Gruppen des Ph*-Liganden hinweisen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -48$ ppm (siehe Anhang). Im Vergleich dazu zeigt die am eigenen Arbeitskreis von Brian P. Johnson dargestellte Zinn-Verbindung $\text{Ph}^*\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett mit der chemischen Verschiebung $\delta = -123.1$ ppm.^[118]

Die Molekülstruktur von $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (1)

Verbindung 1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

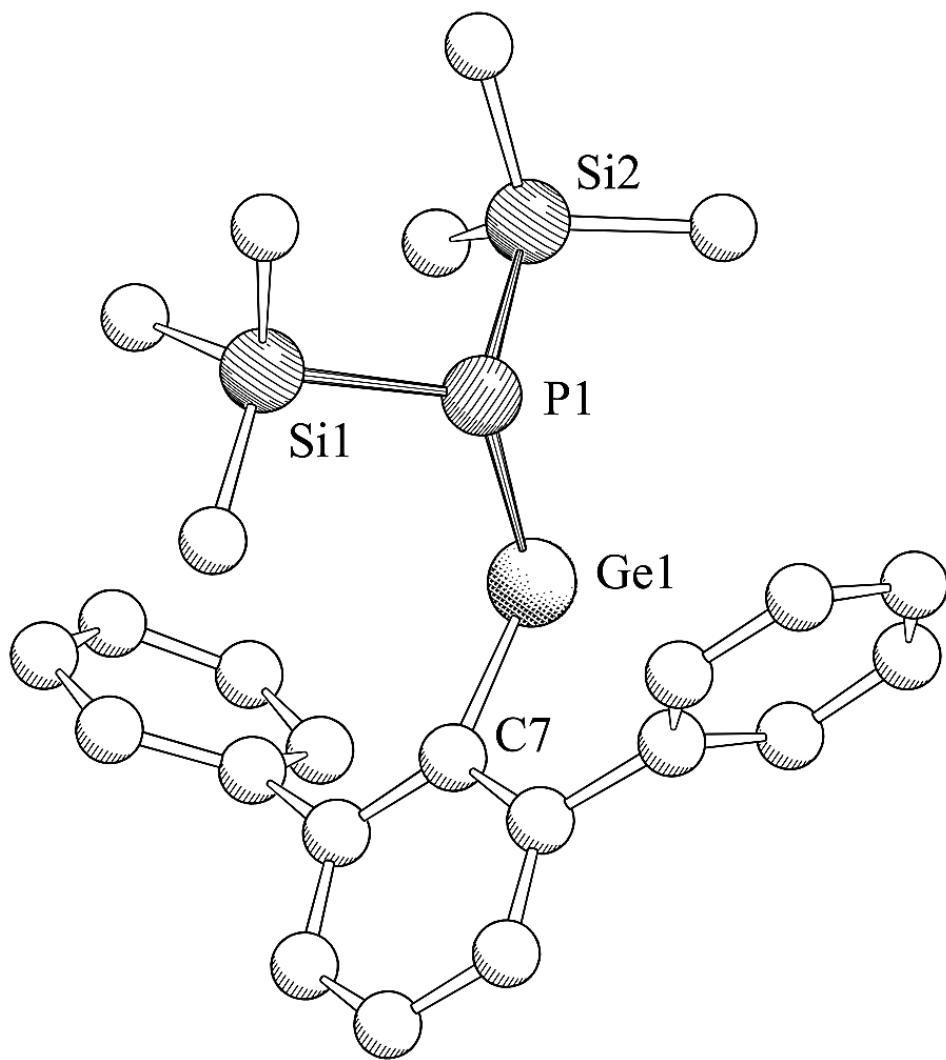


Abbildung 3: Molekülstruktur von $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) im Kristall. Auf die Darstellung der *iso*-Propylgruppen und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **1**.

C7–Ge1	2.018(5)	C7–Ge1–P1	106.89(5)
Ge1–P1	2.291(4)	Ge1–P1–Si1	119.53(2)
P1–Si1	2.240(5)	Ge1–P1–Si2	97.49(2)
P1–Si2	2.248(1)	Si1–P1–Si2	109.87(3)

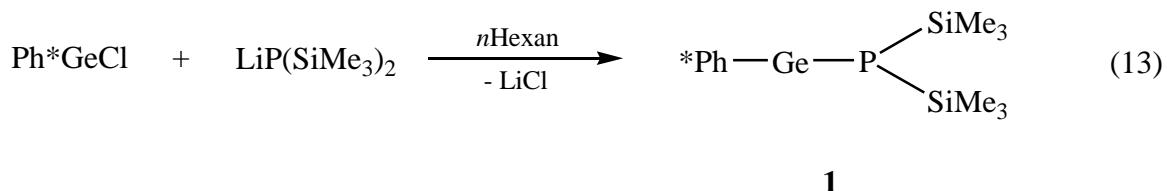
In der Kristallstruktur von **1** besitzt das Germaniumatom die Koordinationszahl 2 und liegt in einer gewinkelten Umgebung vor (C–Ge–P: 106.89°). Dies ist typisch für strukturell charakterisierte Germyle-Verbindungen. Der Winkel am Germaniumatom ist mit 106.89(5)° größer als der in Ph*GeCl beobachtete (C–Ge–Cl: 101.31(2)°), was mit hoher Wahrscheinlichkeit an dem größeren sterischen Anspruch des Silylphosphanylliganden im Vergleich zum Chloratom liegt.^[153] Das Phosphoratom ist in einer verzerrten trigonal-pyramidalen Geometrie zwischen dem Germanium- und den beiden Siliziumatomen lokalisiert. Da das Phosphoratom keine planare Umgebung besitzt, kann gefolgert werden, dass sein freies Elektronenpaar nicht in signifikanter Weise Elektronendichte zum Germaniumatom doniert. Erst die sterisch anspruchsvolle Natur des Terphenylliganden Ph* erlaubt, die Isolierung dieser terminalen Germyle-Phosphanid-Verbindung, zumal Phosphagermyle üblicherweise als phosphanidoverbrückte Dimere^[154] oder als donorstabilisierte Monomere vorliegen.^[155]

Die Reduktion von Ph*GeCl₃ durch LiP(SiMe₃)₂ unter P–P-Bindungsbildung war unerwartet, insbesondere wenn man die Reaktion von Ph*SiF₃ mit LiP(SiMe₃)₂ betrachtet, bei der es zur Bildung von Ph*Si(F)₂P[Li(THF)₃]SiMe₃ durch Silaneliminierung kommt.^[98] Offensichtlich spielt die höhere Stabilität von zweiwertigen Germaniumverbindungen gegenüber den im Vergleich stabileren vierwertigen Siliziumverbindungen eine wesentliche Rolle im unterschiedlichen Redoxverhalten von Ph*GeCl₃ bei der Reaktion mit dem Lithiumphosphanid.

Darstellung von **1 ausgehend von Ph*GeCl**

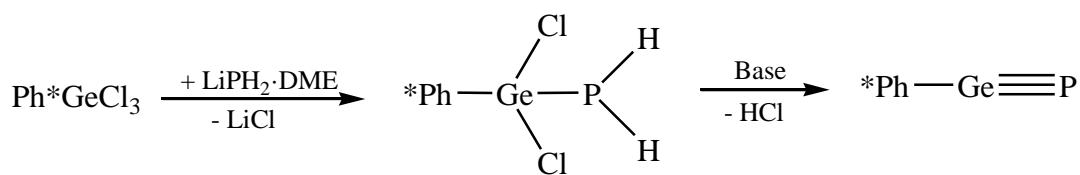
Verwendet man anstelle von Ph*GeCl₃ nun Ph*GeCl als Ausgangsverbindung, bei der das Germaniumatom bereits in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, kann **1** ohne das Auftreten von Nebenprodukten dargestellt werden. Setzt man Ph*GeCl bei tiefen Temperaturen in *n*Hexan mit LiP(SiMe₃)₂ um, schlägt die Farbe der Reaktionsmischung sofort von farblos nach dunkelrot um. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde **1** ($\delta(^{31}\text{P}) = -48.5$ ppm) als einziges Hauptprodukt nachgewiesen, neben geringen Spuren von HP(SiMe₃)₂ ($\delta(^{31}\text{P}) = -236.3$ ppm), welches durch Hydrolyse von LiP(SiMe₃)₂ entstanden ist (Gleichung 13).

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurden rote, stäbchenförmige Kristalle von **1** erhalten. Interessanterweise war die erhaltene Ausbeute mit denen der von Ph^*GeCl_3 ausgehenden Reaktionen vergleichbar.

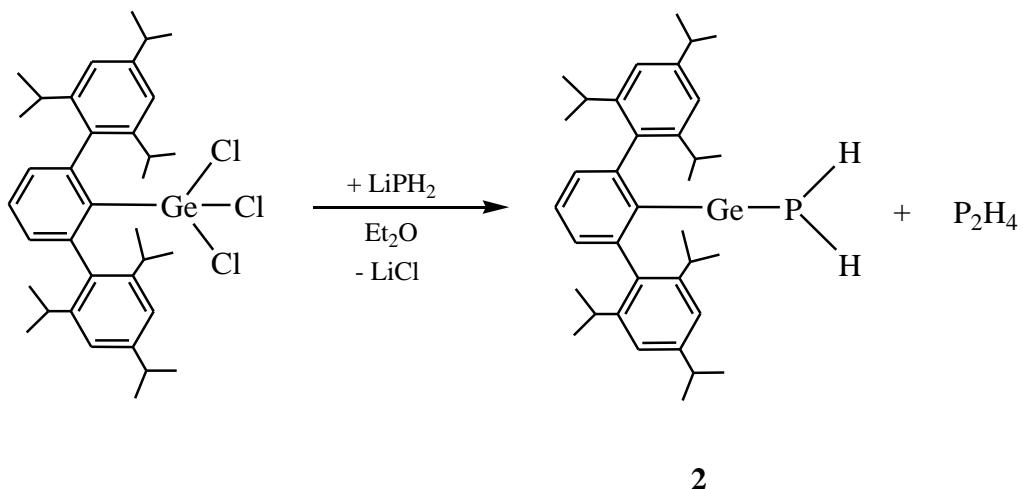


3.1.2 Darstellung von Ph^*GePH_2 (2)

Nun stellt sich die Frage, ob die Reduktion des Germaniums in Ph^*GeCl_3 von der vierwertigen zur zweiwertigen Form durch Veränderung des Alkalimetallphosphanids zu beeinflussen ist. Ph^*GeCl_3 soll daher mit $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$ bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden, um die Verbindung $\text{Ph}^*\text{GeCl}_2\text{PH}_2$ zu synthetisieren, welche dann entweder spontan, oder durch eine geeignete Base induziert durch Chlorwasserstoffeliminierung zur Zielverbindung $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ weiterreagieren soll (Schema 7).



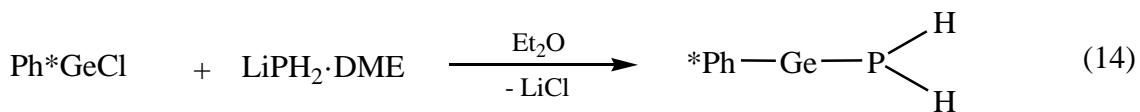
Ph^*GeCl_3 wurde bei tiefen Temperaturen mit LiPH_2 in Diethylether zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur intensiv rot färbte. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen der Reaktionslösung, welche den Molekülionenpeak bei $m/z = 589$ mit der charakteristischen Isotopenverteilung zeigen, wird ersichtlich, dass eine Reduktion zur Ge(II)-Verbindung Ph^*GePH_2 (2) stattgefunden hat (Schema 8).



Schema 8: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$.

Darstellung von **2** ausgehend von Ph^*GeCl

Verwendet man Ph^*GeCl anstelle von Ph^*GeCl_3 als Ausgangsverbindung, bei der das Germanium bereits in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, kann die Bildung von Verbindung **2** ebenfalls beobachtet werden (Gleichung 14). Bei der Reaktion von Ph^*GeCl mit $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$ bei tiefen Temperaturen in *n*Hexan schlägt die Farbe der Reaktionsmischung sofort von farblos nach intensivrot um. Dies belegt die Aufnahme eines EI-Massenspektrums aus der Reaktionslösung, welches den Molekülionenpeak bei $m/z = 589$ mit der charakteristischen Isotopenverteilung zeigt. Verbindung **2** konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht isoliert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt vier Singulets, bei welchen jedoch keine Zuordnung möglich ist (siehe Anhang).



2

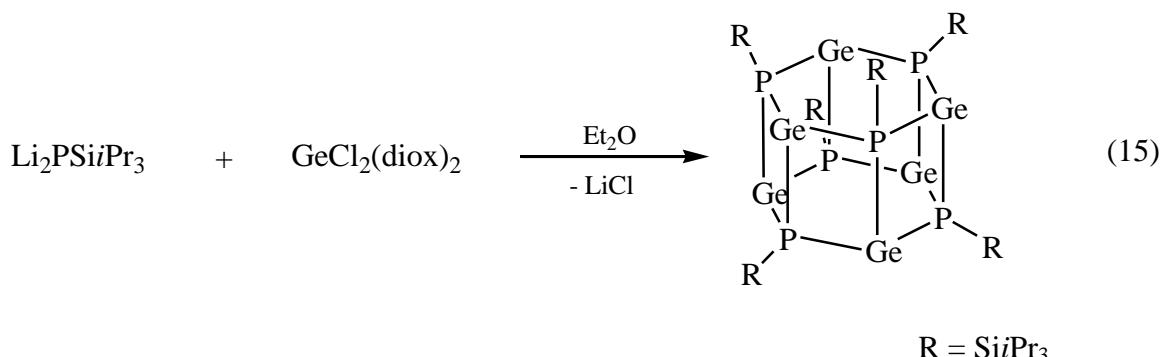
3.2 Untersuchungen zur Synthese von neuen Phosphorverbindungen der Elemente der 14. Gruppe

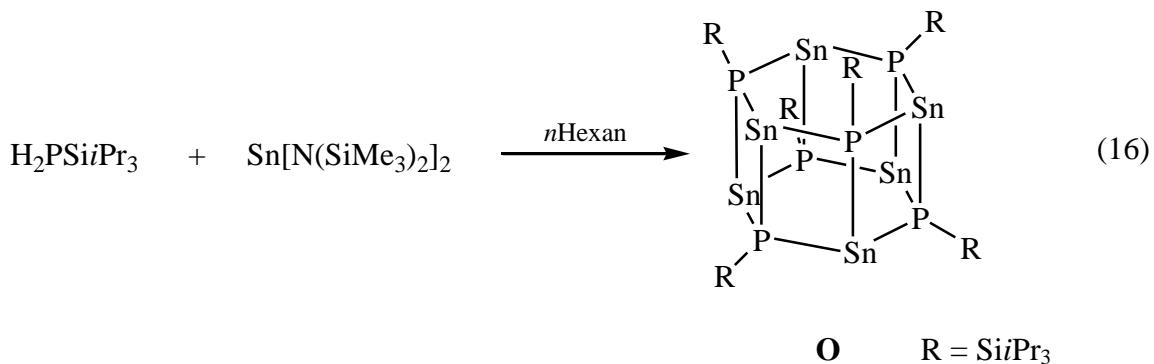
Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von niedervalenten Käfigverbindungen beschrieben, deren Käfigkerne aus Phosphor sowie einem schweren Element der 14. Gruppe (Ge, Sn, Pb) aufgebaut sind. Als Syntheseroute wurden die Metathesereaktionen zwischen zweiwertigen Metallhalogeniden der Elemente der Gruppe 14 und einfach lithiierten primären Phosphanen ausgewählt. Als Triebkraft bei diesen Reaktionen fungiert die Entstehung von Lithiumhalogeniden.

3.2.1 Darstellung von 14/15-Käfigverbindungen, bei denen das Element der 14. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt

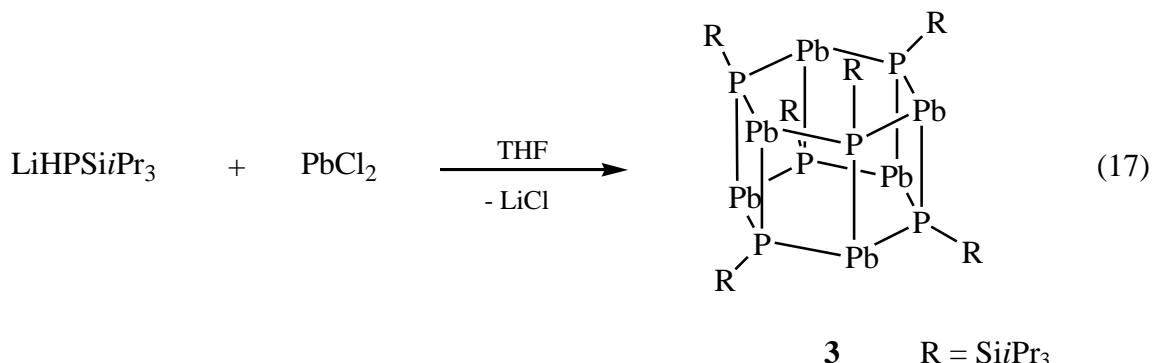
3.2.1.1 Umsetzung von PbCl_2 mit LiHPSiiPr_3

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden die hexameren Käfigverbindungen $[\text{Ge}(\text{PSiiPr}_3)]_6$ (**D**)^[12] und $[\text{Sn}(\text{PSiiPr}_3)]_6$ (**O**)^[31] bereits 2004 durch *von Hänisch* bzw. 1997 durch *Driess* synthetisiert. Sie wurden mittels einfacher LiCl-Eliminierung bei der Reaktion von $\text{Li}_2\text{PSiiPr}_3$ mit $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ (diox = 1,4-Dioxan) bzw. durch Reaktion von $\text{H}_2\text{PSiiPr}_3$ mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ dargestellt (Gleichungen 15 und 16).





Von der Darstellung der hexameren analogen Blei-Verbindung wurde jedoch bislang nicht berichtet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Blei-Phosphor-Verbindung $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**3**) über den neuen Weg der Umsetzung von PbCl_2 mit der nur einfach lithiierten Phosphanverbindung $\text{LiHPSi}i\text{Pr}_3$ bei tiefen Temperaturen synthetisiert werden (Gleichung 17). **3** vervollständigt diese Reihe von hexameren Verbindungen der schweren Homologen der Gruppe 14 mit Phosphor.



Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**3**)

Verbindung **3** lässt sich durch Kristallisation aus Toluol bei -28°C in Form von schwarzen, quaderförmigen Kristallen erhalten, die in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich sind. Verbindung **3** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 2373.7$. Die korrekte Zusammensetzung des Käfigs ist auch durch eine korrekte Elementaranalyse belegt.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist neben vielen anderen Signalen, von denen bis auf $t\text{BuPH}_2$ (Singulett bei -80 ppm) keine Zuordnung zu bekannten Verbindungen möglich ist, ein Singulett mit der chemischen Verschiebung von $\delta = -367$ ppm zu erkennen (siehe Anhang). Da man bei diesem Signal durch Integration minimale ^{207}Pb -Satelliten mit einer $^1J_{\text{P}^{207}\text{Pb}}$ -Kopplungskonstante von 1438 Hz erkennen kann und die chemische Verschiebung im erwarteten Bereich liegt, kann das Singulett bei $\delta = -367$ ppm Verbindung **3** zugeordnet werden. Weiterhin wurden weitere Umsetzungen mit anderen stöchiometrischen Verhältnissen, Lösungsmitteln und anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Diese führten jedoch zu keinen neuen Produkten.

Die Molekülstruktur von $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (3)

Verbindung **3** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/m$. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt Zwei. Ein teilbesetztes THF-Molekül befindet sich auf der vierzähligen Achse. Eine sinnvolle Verfeinerung dieses Lösungsmittelmoleküls war allerdings nicht möglich, sodass diese Elektronendichte mit dem Programm SQUEEZE^[156] bestimmt (22 Elektronen) und herausgerechnet wurde. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Molekülstruktur in **3** ist aus einem verzerrten hexagonalen Prisma aufgebaut, welches aus sechs Phosphor- sowie sechs Bleiatomen besteht. Das Gerüst wird durch zwei übereinanderliegende P_3Pb_3 -Sechsringe gebildet. Die beiden Sechsringe liegen dabei fast planar vor und weichen nur um einen Torsionswinkel von 8° in die Sesselkonformation ab. Die Bleiatome besitzen keinen exocyclischen Substituenten und weisen somit durch die drei Bindungen zu den Phosphoratomen die Koordinationszahl 3 auf. Die Phosphoratome sind von jeweils drei Bleiatomen und einer $\text{Si}i\text{Pr}_3$ -Gruppe verzerrt tetraedrisch umgeben. Dieses Strukturmotiv ist auch aus der Aluminium/Phosphor-Chemie bekannt. Der von der Gruppe um *Driess* synthetisierte Al_6P_6 -Käfig besitzt allerdings Liganden an den Aluminiumatomen.^[157] Abbildung 4 zeigt die Projektion des Käfigs senkrecht zu den P_3Pb_3 -Sechsringen. In dieser Darstellung wird die starke Verzerrung des Gerüsts sichtbar.

Die endocyclischen P–Pb–P-Bindungswinkel in **3** sind in den Vierringen mit $84.96(5)^\circ$ - $85.66(4)^\circ$ erwartungsgemäß kleiner als in den Sechsringen ($100.49(4)^\circ$ - $101.38(5)^\circ$). Durch die relativ sperrigen Silylgruppen an den Phosphoratomen sind auch die Pb–P–Pb-Bindungswinkel mit $91.25(4)^\circ$ - $92.01(4)^\circ$ in den Vierringen bzw. $137.88(8)^\circ$ - $138.98(6)^\circ$ in den Sechsringen wie erwartet größer.

Die Pb–P-Bindungsabstände in den Sechsringen mit $2.712(1)$ - $2.715(4)$ Å sind geringfügig kürzer als die entsprechenden Pb–P-Abstände zwischen ebendiesen ($2.734(2)$ - $2.745(1)$ Å). Etwas größere Pb–P-Bindungslängen werden für die dimere Pb(II)–P-Verbindung $[\text{Pb}(\mu\text{-P}t\text{Bu}_2)(\text{P}t\text{Bu}_2)]_2$ beobachtet. Hier haben die endocyclischen Pb–P-Bindungen eine Länge von durchschnittlich $2.812(3)$ Å. Die exocyclischen Pb–P-Bindungen sind hier wegen der nur dreifachen Koordination der Phosphoratome lediglich $2.781(4)$ Å lang.^[41]

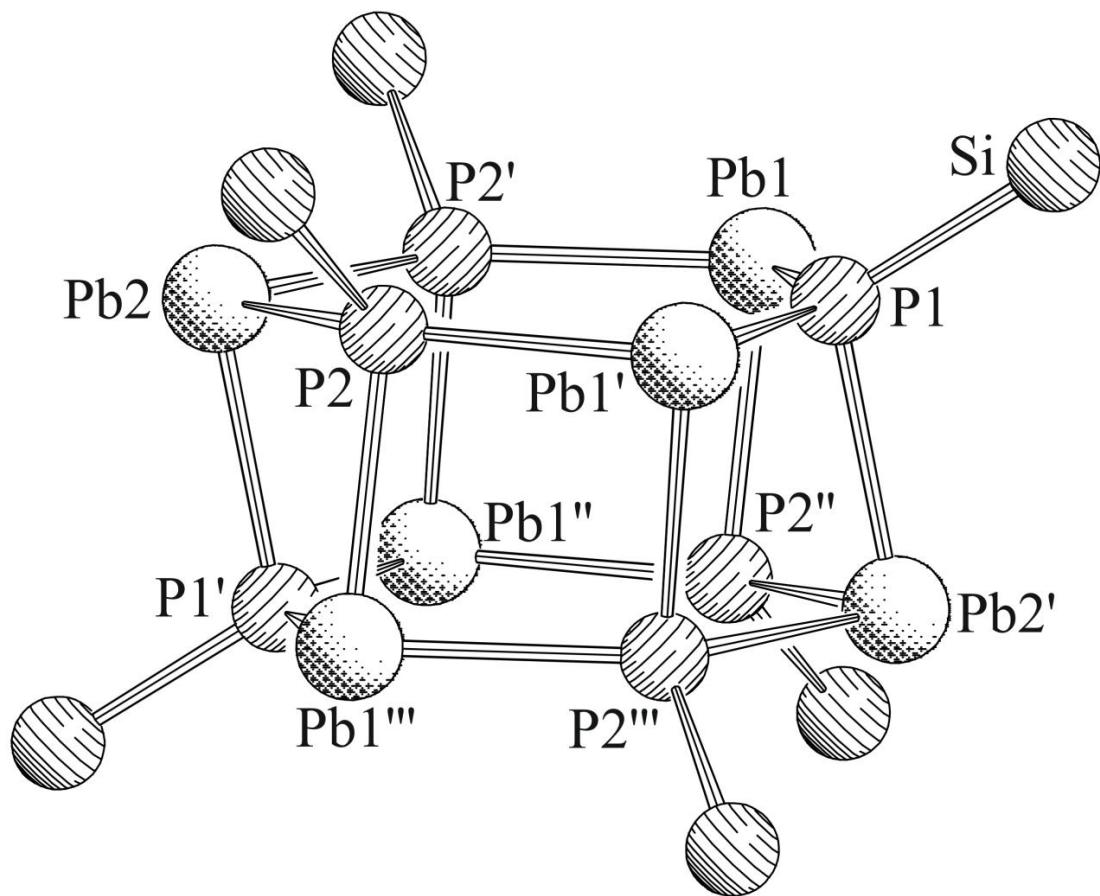


Abbildung 4: Molekülstruktur von $[Pb_6(PSiPr_3)_6]$ (3) im Kristall. Auf eine Darstellung der *iso*-Propylgruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **3**.

Pb–P (Sechsring)	2.712(1) - 2.715(4)	P–Pb–P (Sechsring)	100.49(4) - 101.38(5)
Pb–P (zw. Sechsringen)	2.734(2) - 2.745(1)	P–Pb–P (Vierring)	84.96(5) - 85.66(4)
P–Si	2.245(2) - 2.255(3)	Pb–P–Pb (Sechsring)	137.88(8) - 138.98(6)
		Pb–P–Pb (Vierring)	91.25(4) - 92.01(4)

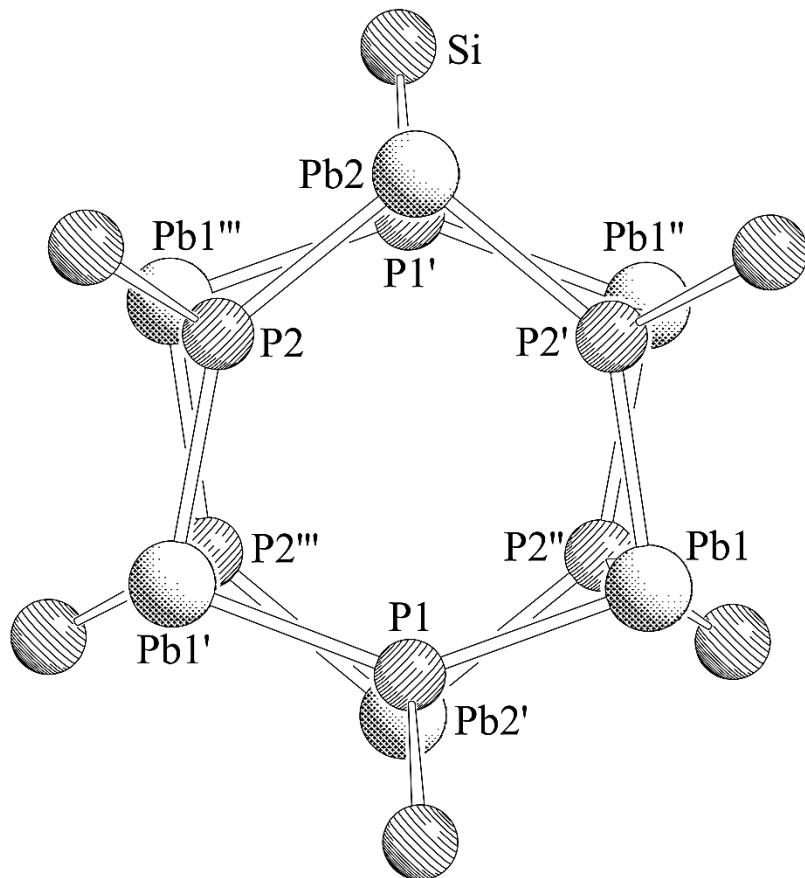
**Abbildung 5:** Darstellung Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Blickrichtung lotrecht zu den P_3Pb_3 -Sechsringen. Auf eine Darstellung der *iso*-Propylgruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 4: Vergleichende Übersicht über Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von Gruppe 14/P-Verbindungen des Typs $[\text{M}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Ge, Sn, Pb}$).

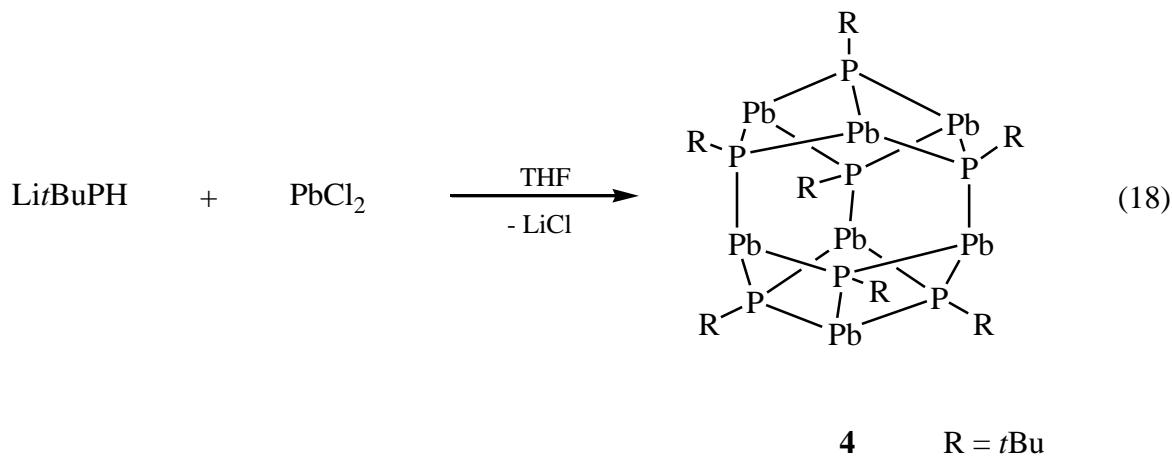
	$[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (D) ^[12]	$[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (O) ^[32]	$[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (3)
M–P (Sechsring)	2.425	2.626(3)	2.712(1) - 2.715(4)
M–P (zw. den Sechsringen)	2.477	2.665(3)	2.734(2) - 2.745(1)
P–M–P (Sechsring)	100.71(6) - 103.48(6)	100.76(1)	100.49(4) - 101.38(5)
P–M–P (Vierring)	85.84(6) - 88.83(7)	86.99(9) - 88.54(9)	84.96(5) - 85.66(4)
Pb–M–Pb (Sechsring)	135.14(7) - 137.67(9)	139.13(1)	137.88(8) - 138.98(6)
Pb–M–Pb (Vierring)	90.78(5) - 92.69(4)	90.19(9) - 90.77(1)	91.25(4) - 92.01(4)

Wie man aus der vergleichenden Übersicht in Tabelle 4 ersehen kann, haben die unterschiedlichen Atomradien der jeweiligen Elemente der Gruppe 14 keinen sehr großen Einfluss auf die Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **3**, $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**D**)^[12] und $[\text{Sn}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (**O**)^[32]. Natürlich sind die Pb–P-Bindungslängen in **3** größer als in den Germanium- und Zinnkäfigen, jedoch können bei den Bindungswinkeln an allen Blei- und Phosphoratomen keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden, sodass sich alle drei Verbindungen in ihrem Käfigkern-Gerüst nicht gravierend unterscheiden.

3.2.1.2 Umsetzung von PbCl_2 mit $\text{Li}t\text{BuPH}$

Hinsichtlich ihrer Eignung zur Verwendung als Edukt besitzen primäre Silylphosphane, wie das $\text{Si}i\text{Pr}_3\text{PH}_2$, bestimmte Eigenschaften, die sie von primären Phosphanen mit kleineren organischen Resten unterscheiden. Die metallierten Phosphane mit sterisch anspruchsvollen siliziumorganischen Resten sind in der Regel in organischen Lösungsmitteln besser löslich und stabiler. Dies spiegelt sich in der höheren Reaktionsfreudigkeit mit Luftsauerstoff und Wasser wider. Außerdem erhöhen sie im Gegensatz zu Phosphanen mit sterisch weniger anspruchsvollen organischen Resten die Löslichkeit und die sterische Abschirmung der entstehenden Produkte. Für die kleineren Phosphane (z.B. $t\text{BuPH}_2$) als Ausgangsverbindung spricht jedoch die Tatsache, dass gerade diese geringere Löslichkeit der Produktverbindungen auch als Triebkraft für die stattfindenden Reaktionen dienen kann. Ihrer Reaktionsfreudigkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser kann durch die Verwendung von Argon als Schutzgas entgegengewirkt werden. Daher wurde $t\text{BuPH}_2$ als primäres Phosphan ausgewählt, um weitere 14/15-Käfigverbindungen zu synthetisieren.

Wie sich bei der Darstellung von **3** gezeigt hat, führte erst die geringfügige Veränderung der literaturbekannten Syntheseroute, namentlich die nur einfache Metallierung des Phosphans, zum Erfolg. Aus diesem Grund wurde dieses Konzept auch bei den im Folgenden beschriebenen Umsetzungen beibehalten. Setzt man $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit PbCl_2 im Verhältnis 1:1 bei tiefen Temperaturen um, entsteht nicht wie zunächst erwartet die hexamere Spezies $[\text{Pb}_6(t\text{BuP})_6]$, sondern die heptamere Verbindung $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ (**4**) (Gleichung 18). Auch Variation von Stöchiometrie, verwendeten Lösungsmitteln und anderen Reaktionsbedingungen führte zu keinen anderen Produkten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt drei Dubletts und ein Triplet, welche jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden können (siehe Anhang).



Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ (4)

Verbindung **4** lässt sich durch zweimonatiges Lagern der aufkonzentrierten Reaktionslösung bei -28°C in Form von kleinen, roten Plättchen erhalten. Die Kristalle sind in allen gängigen Lösungsmitteln nicht mehr unzersetzt in Lösung zu bringen. Aus diesem Grund und der Tatsache, dass wegen der sehr geringen Ausbeute nicht genügend Substanz für eine Festkörper-NMR-Analyse zur Verfügung stand, konnte keine spektroskopische Analyse angefertigt werden. Verbindung **4** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 2067.1$. Die korrekte Zusammensetzung von **4** wird ebenfalls durch eine Elementaranalyse belegt.

Die Molekülstruktur von $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ (4)

Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Verbindung kann auf zwei verschiedene Weisen beschrieben werden. Drei Blei- und drei Phosphoratome bilden jeweils zwei übereinanderliegende Pb_3P_3 -Sechsringe in Sesselkonformation aus (vergleichbar mit Verbindung 3), die durch drei $\text{Pb}-\text{P}$ -Bindungen miteinander verbunden sind. Zusätzlich wird jeder dieser Ringe von einem

dreifachgebundenen Blei- bzw. Phosphoratom überdacht. Bei einer anderen Betrachtungsweise lässt sich sagen, dass **4** durch zwei heterokubanartige Hälften gebildet wird, denen je eine PR- bzw. Pb-Ecke fehlt und die durch Pb–P-Bindungen miteinander verbunden sind. Dabei ergeben die drei Phosphoratome P1, P2 und P3 sowie die vier Bleiatome Pb1, Pb2, Pb3 und Pb4 die obere Heterokubansubstruktur (entsprechend Abbildung 6), der ein Phosphoratom fehlt. Die untere Hälfte besteht aus den Atomen P4 - 7 und Pb5 - 7, der ein Bleiatom als Ecke fehlt. Anstelle der fehlenden Atome werden die beiden Heterokubane durch die drei Pb–P-Bindungen Pb2–P4, Pb3–P5 und Pb4–P4 miteinander verbunden. Somit sind wie in Verbindung **3** alle Bleiatome trigonal-pyramidal umgeben. Gleichermaßen sind die Phosphoratome verzerrt tetraedrisch von drei Bleiatomen und einer *t*Bu-Gruppe koordiniert. Somit ergibt sich eine heptamere Käfigverbindung, die eine dreizählige Symmetriearchse durch die Atome Pb1 und P7 aufweist. Aufgrund eines fehlgeordneten Toluolmoleküls in der Formeleinheit ist die C_3 -Symmetrie im Kristall nicht erfüllt.

Dieses heptamere Strukturgerüst wurde ebenfalls bei der Aluminium-Phosphorverbindung $[\text{MeAlPSiMe}_2\text{The}_\text{x}]_7$ ^[158, 159] (Thex = Thexyl, -CMe₂*i*Pr) beobachtet. Bei den Elementen der 14. Gruppe wird dieses Strukturmotiv bei den in der Einleitung erwähnten Verbindungen $[\text{Sn}_7(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (**Q**)^[12] und $[\text{Sn}_7(\text{PR})_7]$ (R = *t*Bu, cyclohexyl, 1-Adamantyl) beobachtet.^[35]

Die Pb–P-Bindungslängen ausgehend von den an den Spitzen sitzenden Atomen Pb1 und P7 sind vergleichbar groß. Jedoch wirkt es sich für die Pb–P-Bindungsabstände in den Sechsringen wahrnehmbar aus, welches Atom den Pb₃P₃-Sechsring überdacht. So sind die Pb–P-Abstände im oberen, von Blei überdachten Sechsring kürzer (2.670(3) - 2.682(3) Å) als im unteren, von Phosphor überdachten (2.701(2) - 2.735(2) Å). Die Pb–P-Bindungslängen zwischen den beiden Sechsringen sind mit 2.666(3) - 2.695(3) Å vergleichbar mit denen im oberen Pb₃P₃-Sechsring. Vergleicht man die Pb–P-Bindungsabstände wie zuvor mit der Verbindung $[\text{Pb}(\mu\text{-P}i\text{Bu}_2)(\text{P}i\text{Bu}_2)]_2$, so findet man in **4** durchwegs kleinere Werte.

Die P–Pb1–P-Bindungswinkel an der oberen Spitze sind aufgrund des größeren Ionenradius von Blei gegenüber Phosphor, mit 76.06(8)° - 77.04(8)° erwartungsgemäß spitzer als die Pb–P7–Pb-Winkel an der unteren Spitze (98.41(8)° - 100.48(7)°). Die Tatsache der größeren Bindungswinkel am Phosphor- gegenüber denen am Bleiatom findet man im gesamten Molekül. Grund dafür ist die unterschiedliche Koordinationsgeometrie. Die Bleiatome sind trigonal-pyramidal koordiniert, was einen Winkel von ca. 90° erwarten lässt. Die Phosphoratome weisen dagegen tetraedrische Koordination auf, was wiederum einen Winkel

von etwa 109.5° erwarten lässt. Dabei sind die P–Pb–P-Bindungswinkel mit $78.14(8)^\circ$ - $79.59(9)^\circ$ im oberen Ring kleiner als die im unteren ($94.18(7)^\circ$ - $97.28(7)^\circ$). Folglich sind die Bindungswinkel an den Phosphoratomen im unteren Pb_3P_3 -Sechsring mit $100.82(9)^\circ$ - $101.78(8)^\circ$ spitzer als diejenigen im oberen Sechsring ($131.35(1)^\circ$ - $135.33(9)^\circ$).

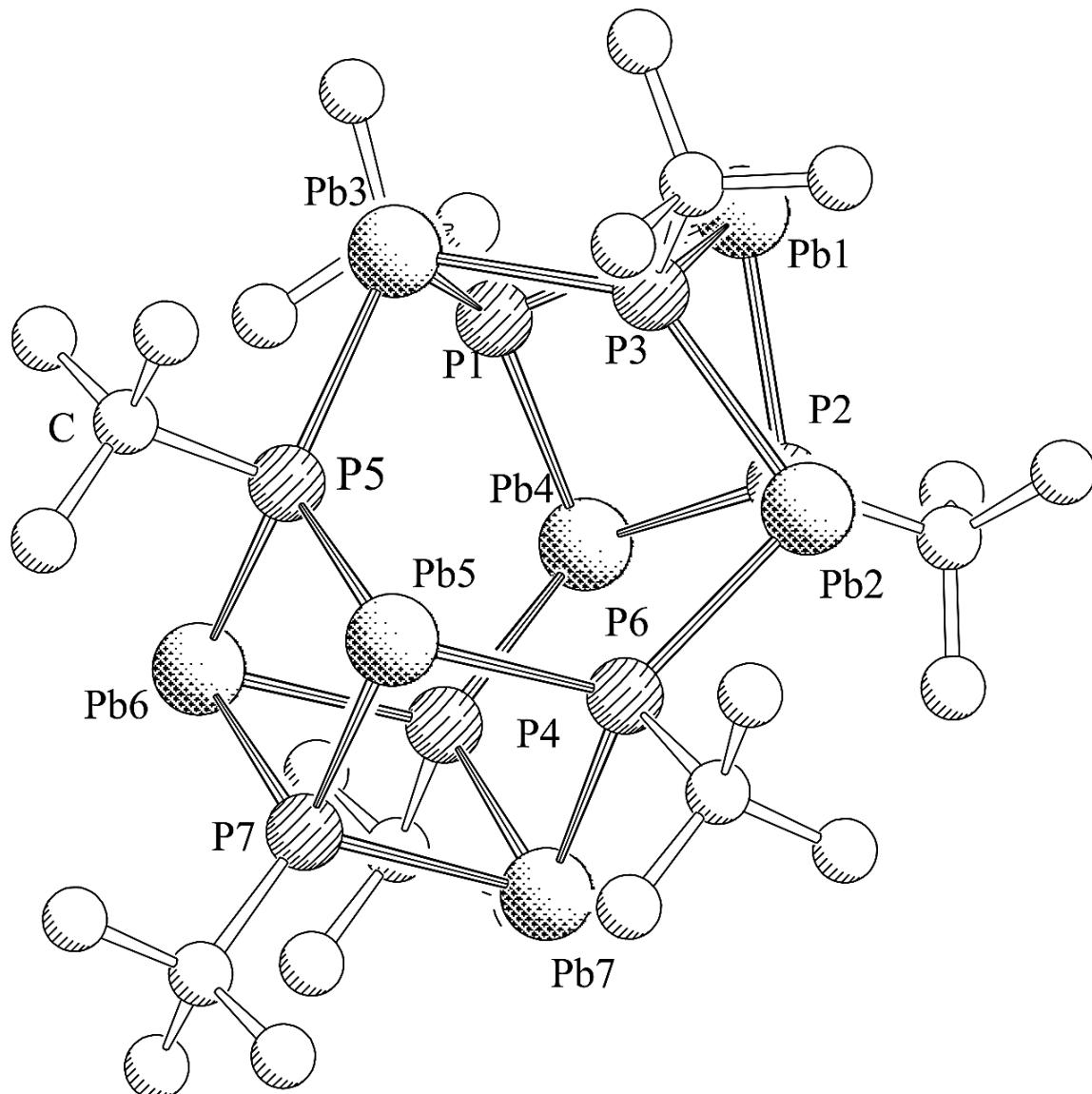


Abbildung 6: Molekülstruktur von $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ (4) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

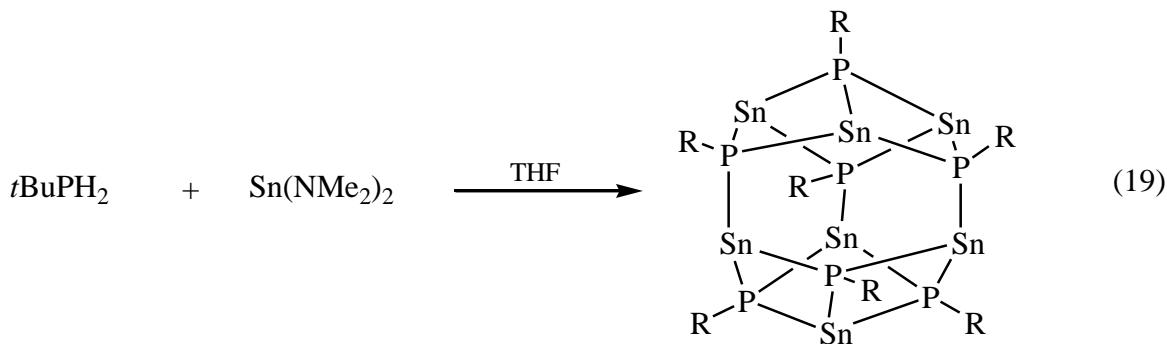
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **4**.

Pb1–P1	2.754(3)	P–Pb1–P	76.06(8) - 77.04(8)
Pb1–P2	2.733(3)	Pb–P7–Pb	98.41(8) - 100.48(7)
Pb1–P3	2.726(2)	P–Pb–P (Sechsring oben)	78.14(8) - 79.59(9)
Pb2–P1	2.670(2)	P–Pb–P (Sechsring unten)	94.18(7) - 97.28(7)
Pb2–P2	2.670(3)	Pb–P–Pb (Sechsring oben)	131.35(1) - 135.33(9)
Pb2–P6	2.666(3)	Pb–P–Pb (Sechsring unten)	100.82(9) - 101.78(8)
Pb3–P1	2.675(2)	Pb5–P7	2.735(2)
Pb3–P3	2.681(3)	Pb6–P4	2.704(2)
Pb3–P5	2.695(3)	Pb6–P5	2.701(2)
Pb4–P2	2.675(2)	Pb6–P7	2.743(2)
Pb4–P3	2.673(3)	Pb7–P4	2.696(2)
Pb4–P4	2.682(3)	Pb7–P6	2.690(2)
Pb5–P5	2.727(2)	Pb7–P7	2.754(2)
Pb5–P6	2.719(2)		

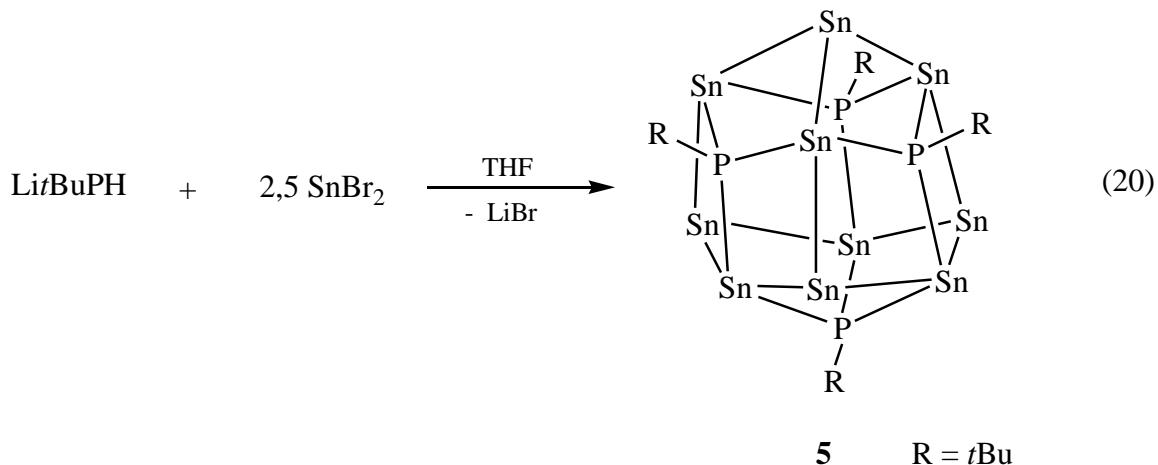
3.2.2 Darstellung von 14/15-Käfigverbindungen, bei denen das Element der 14. Gruppe in verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegt

3.2.2.1 Umsetzung von SnBr_2 mit $\text{Li}t\text{BuPH}$

In Analogie zur Darstellung von **4** (Gleichung 18) wurden Versuche unternommen, die Verbindung $[\text{Sn}_7(t\text{BuP})_7]$ darzustellen, indem man $\text{Li}t\text{BuPH}$ und SnBr_2 in THF im Verhältnis 1 : 1 miteinander umsetzt. Dieses Unternehmen wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert, zumal die Gruppe um *Dominic S. Wright* erst kürzlich im Juli 2010 die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindung auf dem Wege der Umsetzung von $t\text{BuPH}_2$ mit $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ in THF bei Raumtemperatur publizierte (Gleichung 19).^[35]



Durch die Reaktion von $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit SnBr_2 lässt sich jedoch die relativ ähnliche Verbindung $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$ (**5**) darstellen, indem man $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit 2.5 Äquivalenten SnBr_2 bei -70°C in THF umsetzt (Gleichung 20). Alle durchgeführten Umsetzungen mit anderen stöchiometrischen Verhältnissen führten zu keinen neuen Produkten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist viele Signale auf (siehe Anhang). Es ist jedoch bis auf $t\text{BuPH}_2$ (Singulett bei -80 ppm) keine Zuordnung zu bekannten Verbindungen möglich.



Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$ (5)

Verbindung **5** kristallisiert nach ca. viermonatiger Lagerung der Reaktionslösung bei -28°C in Form roter Quader und ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Aus diesem Grund konnte lediglich eine ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchung durchgeführt werden. Für die vier Phosphoratome wird ein Singulett bei $\delta = -44$ ppm detektiert (Abbildung 7). Dieses Signal besitzt zwei $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer $^1J_{\text{P}^{117/119}\text{Sn}}$ -Kopplungskonstanten von 1382 Hz. Diese $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten konnten wegen der großen Halbwertsbreite der Signale nicht aufgespalten werden. Das Signal von **5** wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung noch nicht detektiert. Dies legt nahe, dass Verbindung **5** erst aufgrund seiner Schwerlöslichkeit gebildet wird. Die korrekte Zusammensetzung von **5** wird durch eine Elementaranalyse belegt.

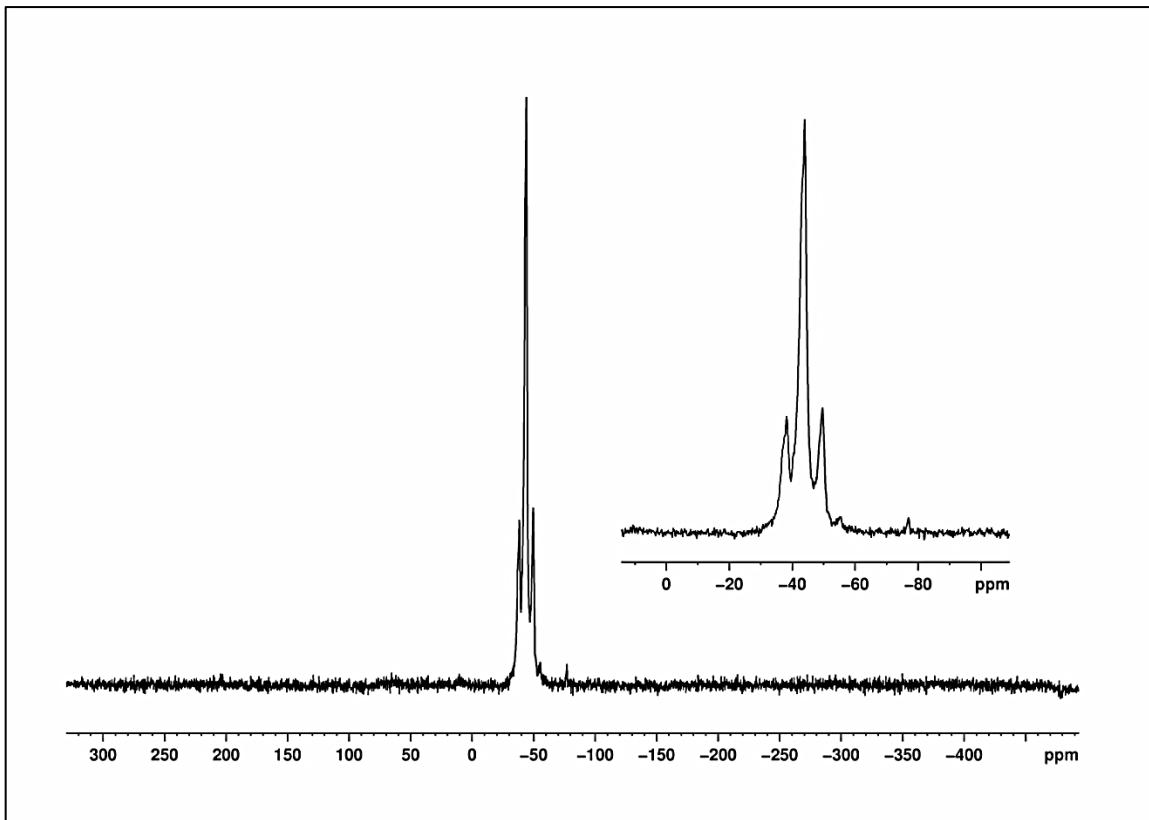


Abbildung 7: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (300 K) von **5**.

Die Molekülstruktur von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$ (**5**)

Verbindung **5** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Verbindung **5** zeigt ein ähnliches zentrales Strukturmotiv wie Verbindung **4**. Im Gegensatz zu **4** handelt es sich bei **5** jedoch um eine Käfigverbindung, die Metall-Metall-Bindungen enthält. Der obere Sechsring (vgl. Darstellung in Abbildung 8) wird aus drei Phosphor- und drei Zinnatomen gebildet. Dieser Sn_3P_3 -Ring wird von dem Zinnatom Sn3 überdacht, welches durch drei Sn–Sn-Bindungen an den Ring gebunden ist. Der untere Sechsring wird nur aus Zinnatomen gebildet und von einer *t*BuP-Gruppe überdacht. Diese beiden Einheiten werden durch je drei Sn–Sn- und drei Sn–P-Bindungen miteinander verknüpft.

Die Sn–Sn-Bindungen Sn1–Sn3 = 2.815(4) Å, Sn2–Sn3 = 3.154(3) Å und Sn1–Sn3 = 3.666(5) Å unterscheiden sich stark voneinander, sind jedoch alle deutlich kürzer als die Summe ihrer van-der-Waals Radien (4.2 Å). Daher kann man durchaus noch von einer Sn–Sn-Wechselwirkung zwischen Sn1 und Sn3 sprechen. Im Vergleich beträgt z.B. die Sn–Sn-Bindungslänge in **Me₃Sn–SnMe₃** 2.667 Å. Im Gegensatz zu den Pb–P-Bindungslängen in **4** (2.666(3) - 2.754(2) Å) sind die Sn–P-Bindungsabstände in **5** mit 2.557(6) - 2.592(6) Å kürzer, was durch den geringeren Ionenradius von Zinn im Vergleich zu Blei zu erwarten war. Diese Werte liegen im typischen Bereich für Zinn(II)-Phosphor-Einfachbindungen. Vergleicht man die Sn–P-Bindungslängen in **5** (2.557(6) - 2.592(6) Å) mit denen in den Verbindungen [Sn₇(PSi_iPr₃)₇] (**Q**) (2.645 Å)^[12] und [Sn₇(tBuP)₇] (2.573(5) - 2.670(5) Å)^[35] liegen sie alle im selben Bereich. Da der untere Sechsring in **5** nur durch Zinnatome gebildet wird, ist er im Vergleich zum oberen Sn₃P₃-Ring viel planarer. Die Sn–P–Sn- (93.80(19)° - 98.82(1)°), die P–Sn–P- (105.5(2)° - 121.7(2)°) sowie die Sn–Sn–Sn- (86.03(1)° - 153.76(1)°) Bindungswinkel in **5** reichen alle über einen großen Bereich, wobei die größeren Winkel in den Sechsringeinheiten und die kleineren in den Vierringeinheiten vorliegen. In **5** wird der Käfig wiederum durch 14 Gerüstatome aufgebaut. Da die Bindungslängen zu unterschiedlich sind, liegt hier im Gegensatz zu **4** keine *C*₃-Achse vor.

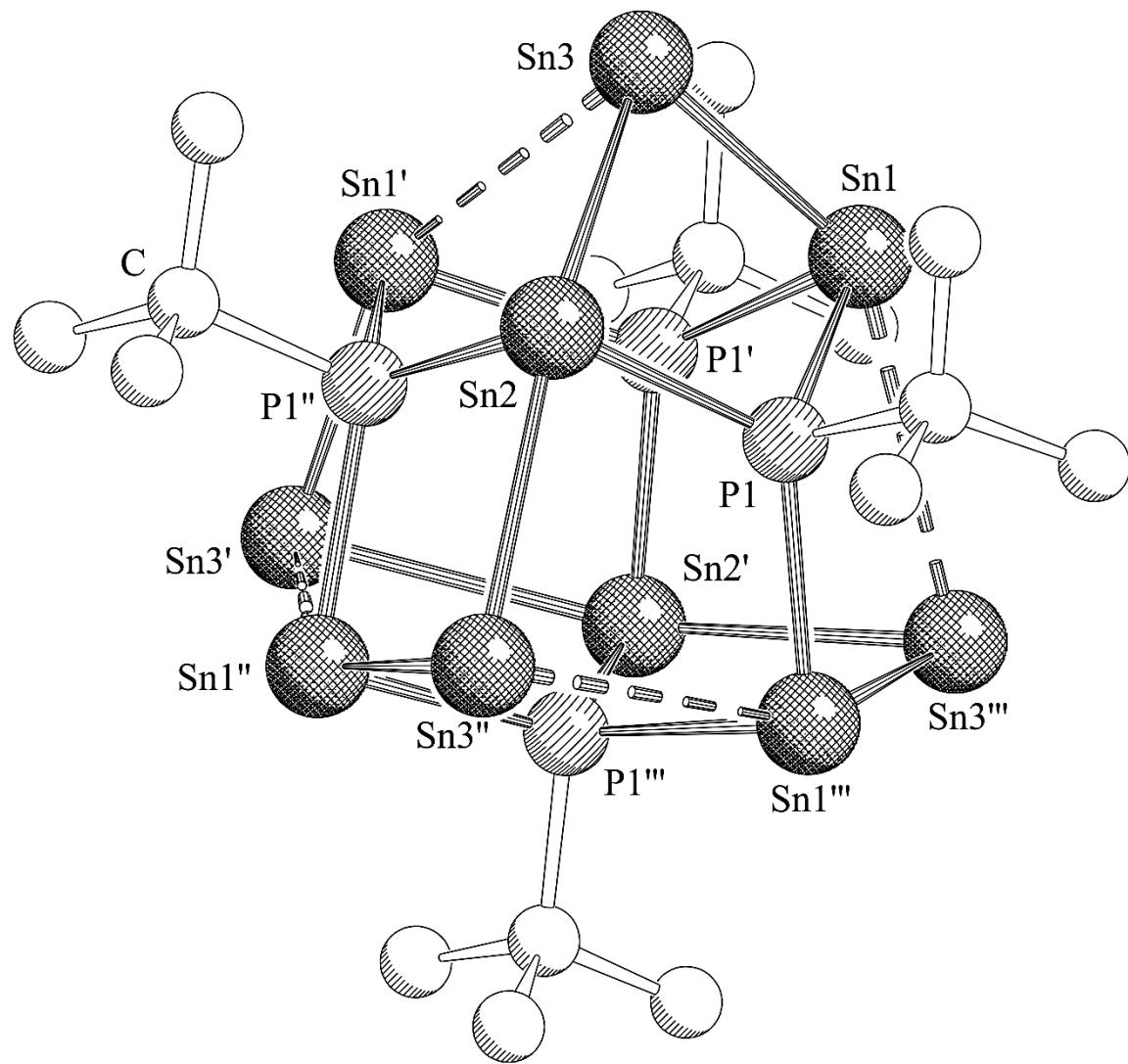


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$ (**5**) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **5**.

Sn1–Sn3, Sn1`–Sn3`, Sn1``–Sn3``, Sn1```–Sn3```	2.815(4)	Sn–P–Sn	93.80(19) - 98.82(1)
Sn1–Sn3```, Sn1`–Sn3, Sn1``–Sn3`, Sn1```–Sn3``	3.688(5)	P–Sn–P	105.52(1) - 121.72(1)
Sn2–Sn3, Sn2–Sn3``, Sn2`–Sn3`, Sn2`–Sn3```	3.154(3)	Sn–Sn–Sn	86.03(1) - 153.76(1)
Sn1–P1, Sn1`–P1``, Sn1``–P1```, Sn1```–P1	2.592(6)		
Sn1–P1`, Sn1`–P1`, Sn1``–P1```, Sn1```–P1```	2.568(6)		
Sn2–P1, Sn2–P1``, Sn2`–P1`, Sn2`–P1```	2.557(6)		

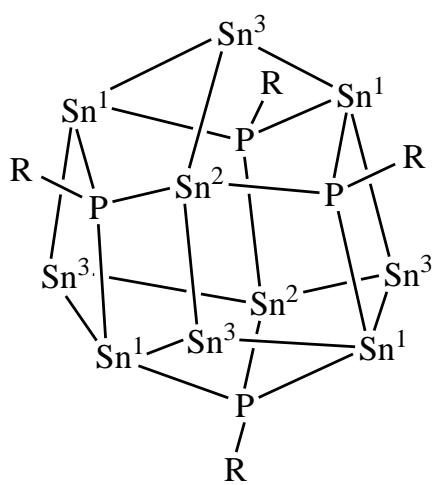
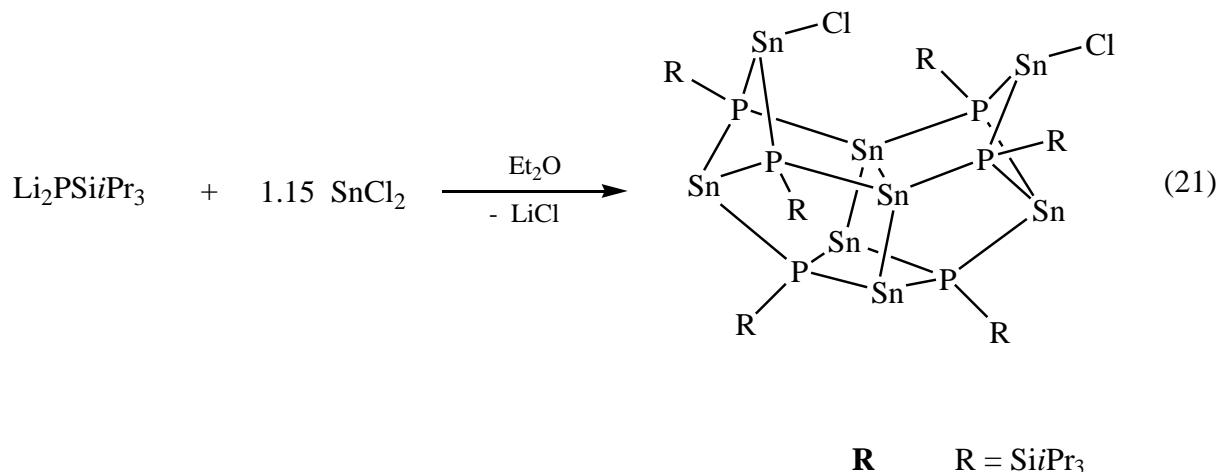


Abbildung 9: Valenzstrichformel von Verbindung 5.

Eine formale Ladung von -2 kann jeder der vier $t\text{BuP}$ -Gruppen zugeordnet werden. Somit beträgt die gesamte formale negative Ladung die kompensiert werden muss -8 . Die Durchführung einer NBO-Analyse an der Modellverbindung $[\text{Sn}_{10}(\text{PMe})_4]$ hat ergeben, dass in **5** drei verschiedene Arten von Zinnatomen vorliegen. Im Hinblick auf die Neutralität von Komplex **5** liegen die vier Sn1-Atome in der formalen Oxidationsstufe $+1$ vor. Die beiden Sn2-Atome besitzen die Wertigkeit von $+2$ und die vier Sn3-Atome befinden sich in der formalen Oxidationsstufe 0 . Somit kann Verbindung **5** als

elektronenpräzise bezeichnet werden. Die NBO-Analyse hat ebenfalls gezeigt, dass sich alle Zinnatome von Sn(II) ableiten (siehe Abbildung 9). Die unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen der Zinnatome in **5** werden deutlich durch die natürlichen Ladungen, wiedergegeben aus der NBO-Analyse (Sn1: 0.21, Sn2: 0.25 und Sn3: 0.13).

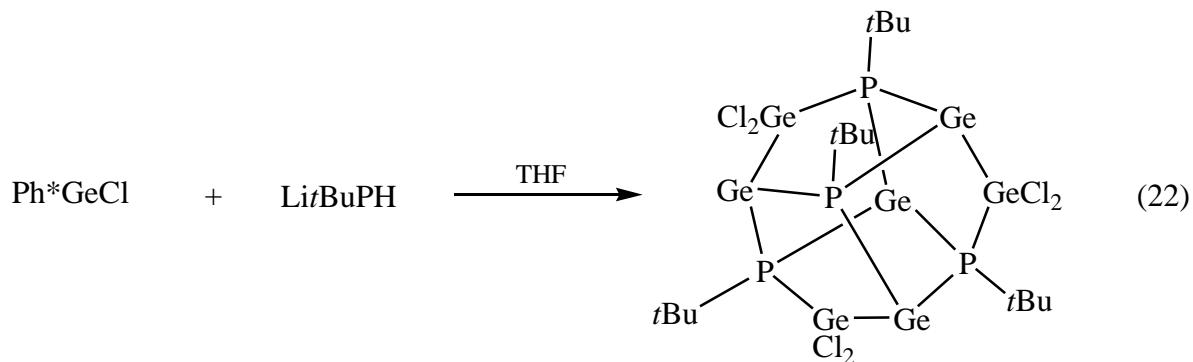
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liegen bei Käfigverbindungen die Metallatome in den allermeisten Fällen in ein und derselben Oxidationsstufe vor. In der Literatur sind einige Verbindungen beschrieben, in denen das Element der 14. Gruppe in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt. Allerdings wurde nach derzeitigem Literaturstand nur von einer einzigen Verbindung, aufgebaut aus Phosphor und einem Element der 14. Gruppe, berichtet, bei der das Tetrelatom in verschiedenen Wertigkeiten vorliegt. Im Jahr 2004 gelang es der Gruppe um von Hänisch, die Verbindung $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**R**) zu synthetisieren. **R** wurde ebenso wie die bereits zuvor erwähnte Verbindung $[\text{Sn}_7(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_7]$ (**Q**)^[12] durch Umsetzung von $\text{Li}_2\text{PSi}i\text{Pr}_3$ mit SnCl_2 unter denselben Reaktionsbedingungen bei 0°C dargestellt. Hierbei wurde lediglich ein leichter Überschuss an Metallsalz eingesetzt (siehe Gleichung 21).^[12]



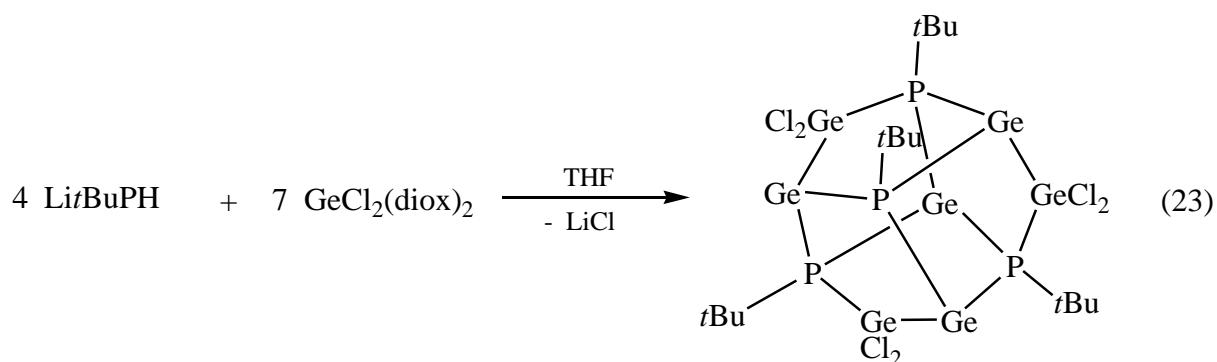
Im Gegensatz zu **Q** ist das Verhältnis von Zinn- zu Phosphoratomen bei **R** nicht mehr ausgeglichen. Außerdem trägt **R** zwei Chloridatome. Von Hänisch beschreibt, dass zwei Typen von Zinnatomen vorliegen. Die äußeren vier Zinnatome sind in der formalen Oxidationsstufe +2, die inneren vier Zinnatome tragen zusammen nur eine formale Ladung von +6. Hieraus lässt sich schließen, dass eine Reduktion am Zinn stattgefunden haben muss.

3.2.2.2 Umsetzung von $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ mit $\text{Li}t\text{BuPH}$

Über gemischtvalente Ge/P- bzw. Pb/P-Verbindungen wurde bisher noch nicht berichtet. Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte durch Reaktion von Ph^*GeCl mit $\text{Li}t\text{BuPH}$ in THF bei -70°C die Ge/P-Käfigverbindung der Zusammensetzung $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$ (**6**) dargestellt werden (Gleichung 22).^[13]

**6**

Verbindung **6** konnte strukturell charakterisiert werden. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute konnte jedoch keine weitere analytische Charakterisierung durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird **6** über den neuen Syntheseweg der Umsetzung von $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$ mit Li^*BuPH im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis bei tiefen Temperaturen dargestellt (Gleichung 23). Dadurch konnte die Ausbeute bei der Darstellung von **6** auf 25% (bezogen auf tBuPH_2) gesteigert werden, wodurch eine vollständige analytische Charakterisierung möglich wurde. Auch bei Veränderung der Stöchiometrie wurde immer Verbindung **6** erhalten. Jedoch konnte bei Voreinstellung der im Produkt vorgegebenen Stöchiometrie die Ausbeute maximiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt, dass Verbindung **6** (Intensität 70%) bereits in der Reaktionslösung vorliegt (siehe Anhang).

**6**

Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$ (6)

Durch Lagerung der aufkonzentrierten Reaktionslösung von **6** in Toluol bei -28°C wurden Einkristalle von **6** erhalten, die in der Folge röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Kristalle sind in allen gängigen Lösungsmitteln nicht mehr unzersetzt löslich. Verbindung **6** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 1074.9$ mit der charakteristischen Isotopenverteilung.

Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 K) der Reaktionsmischung sieht man zwei Dubletts für die Protonen der *tert*-Butylgruppen mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 16 Hz. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe am P1-Atom zeigen eine chemische Verschiebung von $\delta = 1.5$ ppm, diejenigen der drei *tert*-Butylgruppen an den P2-Atomen eine Verschiebung von $\delta = 1.1$ ppm. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 K) von **6** aus der Reaktionslösung zeigt das Signal des an der Spitze sitzenden Phosphoratoms P1 bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4$ ppm als Triplet mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 22 Hz. Das Signal der drei Phosphoratome P2 ist mit dreifacher Intensität bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 85$ ppm als Dublett zu sehen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 K) erscheint das Signal von Phosphoratom P1 bei $\delta = 4$ ppm wegen der Kopplung zu vielen NMR-aktiven ^1H -Kernen als Multiplett. Auch das Multiplett der drei P2-Atome bei $\delta = 85$ ppm kann nicht mehr aufgelöst werden.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt vier Singuletts. Eines bei $\delta = 41.5$ ppm kann den drei quartären C-Atomen am P2 zugeordnet werden, ein Zweites bei $\delta = 34.8$ ppm dem quartären C-Atom am P1. Für die neun primären C-Atome der *tert*-Butylgruppen am P2 erkennt man ein Singulett bei $\delta = 33.6$ ppm und für die drei primären C-Atome der *tert*-Butylgruppen am P1 ein Singulett bei $\delta = 33.3$ ppm.

Die NMR-Experimente zeigen, dass es sich bei Verbindung **6** um eine symmetrische Verbindung handelt, in der eine dreizählige Drehachse vorliegt. Dadurch sind die *tert*-Butylgruppen an den P2-Atomen sowie die drei P2-Atome selbst chemisch und magnetisch äquivalent.

Darüber hinaus wurde **6** durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

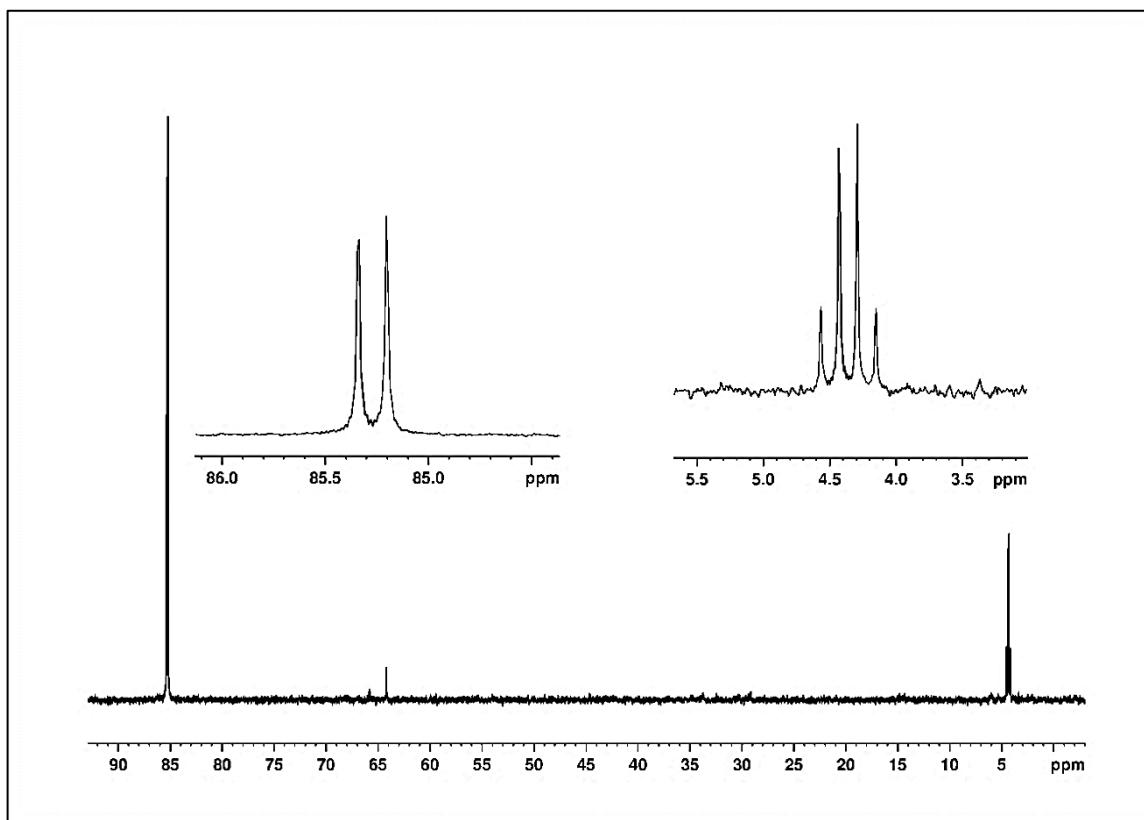


Abbildung 10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 K) von **6** aus der Reaktionslösung.

Die Molekülstruktur von $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$ (6)

Verbindung **6** kristallisiert aus Toluol in Form von hellgelben Stäbchen in der trigonalen Raumgruppe $\text{P}\bar{3}$. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 11 wiedergegeben und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Das zentrale Strukturmotiv des Ge_7P_4 -Käfigkerns wird aus einem hexacyclischen System von Ge_3P_2 -Fünfringen gebildet. **6** enthält also neben Ge–P- auch Ge–Ge-Bindungen. Das Gerüst der Käfigverbindung **6** kann von einem Kuban abgeleitet werden, indem man drei Kanten verbrückt. Von Schnering bezeichnete diese trishomokubanartige Käfigstruktur als „Ufosan“, benannt nach der P_{11}^{-3} -Gruppe in Na_3P_{11} .^[160]

Verbindung **6** besitzt eine C_3 Punktgruppensymmetrie. Die Bindung ausgehend vom P1-Atom, welches auf der dreizähligen Achse sitzt, zu den drei Ge1-Atomen hat eine Länge von 2.500(5) Å und ist leicht länger als die Bindungen, die die P2-Atome mit ihren Nachbarn verbinden ($d[P2-Ge1] = 2.425(1)$ Å; $d[P2-Ge3] = 2.355(2)$ Å). Die restlichen drei symmetriäquivalenten Bindungen zwischen den Atomen Ge2 und P2 haben eine Länge von 2.432(2) Å. Ein Vergleich mit der Verbindung $[Ge_6(PSiiPr_3)_6]$ (**D**)^[12] ($d[P2-Ge1] = 2.416(2)$ - 2.487(2) Å) zeigt, dass die Ge-P-Bindungsabstände in **6** geringfügig kürzer sind. Die Ge-Ge-Bindungslängen sind mit 2.486(8) Å (Ge1-Ge3) leicht länger als in der Verbindung $(tBuP)_2(GePh)_2$ ^[69] mit einem Ge_2P_2 -Vierring ($d[Ge-Ge] = 2.421(1)$ Å). Die Höhe des Käfigs, gemessen zwischen den auf der dreizähligen Achse liegenden Atomen Ge2 und P1, beträgt 3.990 Å.

Alle Phosphoratome tragen eine *tert*-Butylgruppe und sind an drei Germaniumatome koordiniert, was in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung für die Phosphoratome resultiert. **6** enthält drei verschiedene Arten von Germaniumatomen, wobei nur die drei Ge3-Atome jeweils zwei Chloridatome tragen.

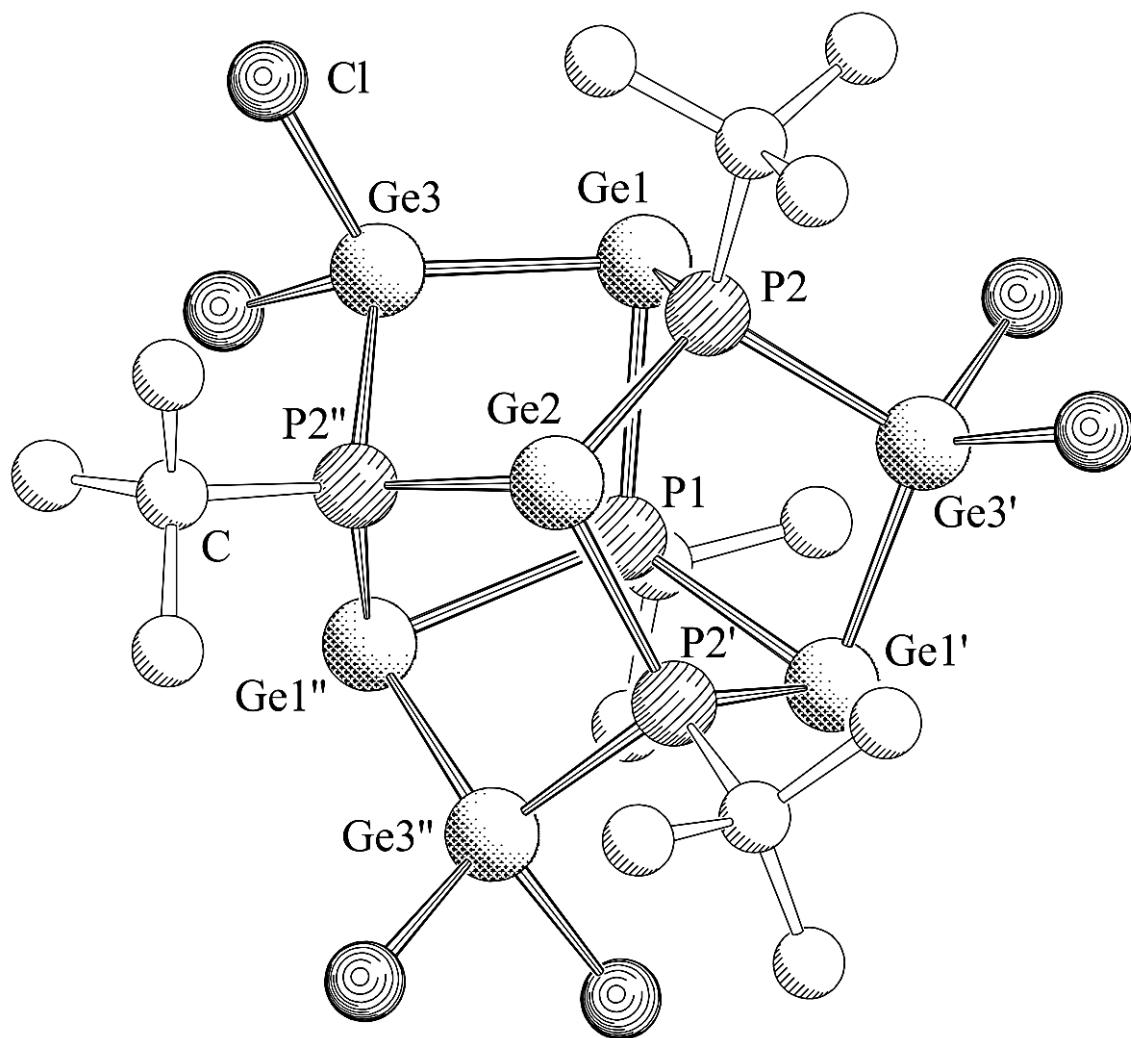
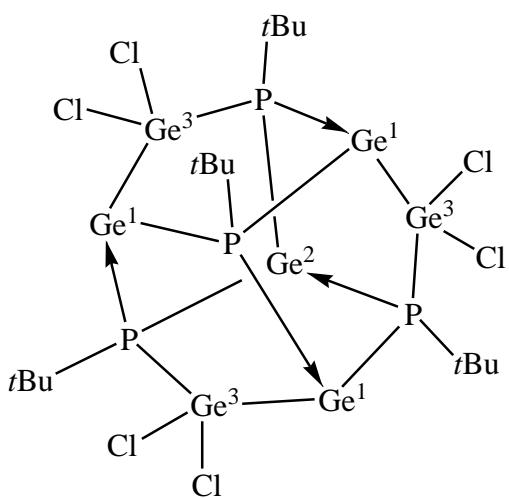


Abbildung 11: Molekülstruktur von $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$ (6) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **6**.

Ge1–P1	2.500(5)	Ge1–P1–Ge1	115.31(5)
Ge2–P2	2.432(2)	P2–Ge2–P2	93.24(7)
Ge1–P2	2.425(1)	Ge1–P2–Ge3	91.17(5)
Ge3–P2	2.355(2)	P2–Ge3–Ge1	105.22(6)
Ge1–Ge3	2.486(8)	Ge3–Ge1–P2	87.72(6)
Ge – Cl	2.185(2) - 2.187(6)		

**Abbildung 12:** Valenzstrichformel von Verbindung **6** mit dativen Bindungen.

Eine formale Ladung von -2 kann jeder der vier $t\text{BuP}$ -Gruppen zugeordnet werden. Die sechs Chloridatome tragen jeweils eine negative Ladung bei. Somit beträgt die gesamte formale negative Ladung die kompensiert werden muss -14 . Die Durchführung einer NBO-Analyse hat des Weiteren ergeben, dass in **6** drei verschiedene Arten von Germaniumatomen vorliegen. Im Hinblick auf die Neutralität von Komplex **6** liegen die drei Ge1-Atome in der formalen Oxidationsstufe $+1$ vor. Das Ge2-Atom besitzt die Wertigkeit von $+2$ und die drei

Ge3-Atome befinden sich in der formalen Oxidationsstufe $+3$. Somit kann Verbindung **6** als elektronenpräzise bezeichnet werden. Die NBO-Analyse hat ebenfalls gezeigt, dass die drei Ge3-Atome, welche Chloridsubstituenten tragen, von Ge(IV) abgeleitet werden können. Die übrigen vier Germaniumatome, welche ein freies Elektronenpaar aufweisen, leiten sich von Ge(II) ab (siehe Abbildung 12).

Die unterschiedlichen formalen Oxidationsstufen der Germaniumatome in **6** werden deutlich durch die natürlichen Ladungen, wiedergegeben aus der NBO-Analyse (Ge1: 0.26, Ge2: 0.34 und Ge3: 0.67). Das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares an den vier Germaniumatomen Ge1 und Ge2 ist an den HOMO-Orbitalen deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 13). An der Darstellung der HOMO-freie Elektronenpaar-Orbitalkombination in Abbildung 13 kann man erkennen, dass an den Ge3-Atomen, welche an Chloridatome binden, keine freien Elektronenpaare lokalisiert sind.

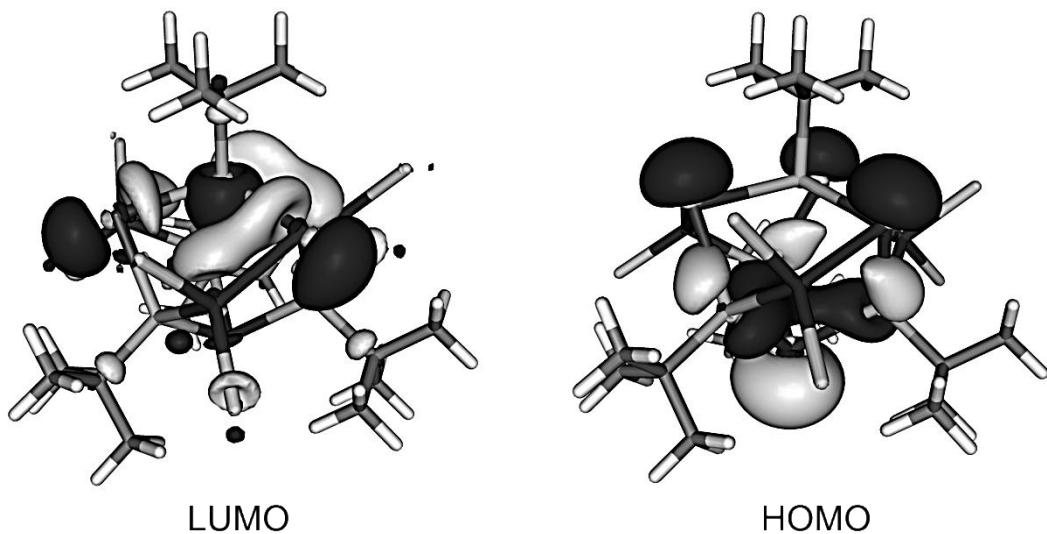
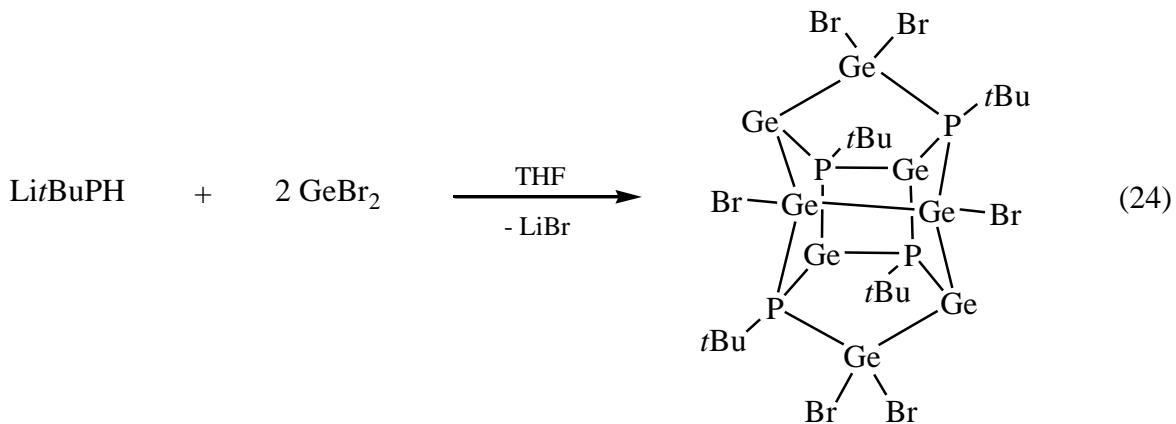


Abbildung 13: LUMO-Ge-P- σ^* -Orbitalkombination und HOMO-freie Elektronenpaar-Orbitalkombination von Ge(II)-Atomen in **6**.

3.2.2.3 Umsetzung von GeBr_2 mit $\text{Li}t\text{BuPH}$

Um zu überprüfen, ob zu der oben beschriebenen chloridsubstituententragenden Ge/P-Verbindung **6** auch die analoge Ge/P-Verbindung mit Bromidsubstituenten erhalten werden kann, wurde auch GeBr_2 mit dem einfach lithiierten *tert*-Butylphosphan bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Dabei konnte bei der Reaktion von $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit GeBr_2 bei tiefen Temperaturen die gemischtvalente, aus acht Germanium- und vier Phosphoratomen aufgebaute Verbindung $[\text{Ge}_8(t\text{BuP})_4\text{Br}_6]$ (**7**) isoliert werden (Gleichung 24). Auch hier wird bei Veränderung der Stöchiometrie immer Verbindung **7** erhalten. Ebenso wird bei Voreinstellung der im Produkt vorgegebenen Stöchiometrie die Ausbeute maximiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (siehe Anhang) weist neben einem Singulett für $t\text{BuPH}_2$ ($\delta = -79$ ppm) und anderen Signalen, für die keine Zuordnung getroffen werden kann, auch bereits Signale von Verbindung **7** auf. Diese Signale ($\delta = -92, -58$ ppm) konnten aufgrund der späteren Aufnahme eines ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums der Kristalle von **7** zugeordnet werden.



Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Ge}_8(t\text{BuP})_4\text{Br}_6]$ (7)

Verbindung **7** lässt sich durch Umkristallisation aus Toluol bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von hellgelben Stäbchen erhalten. **7** ist in allen gängigen Lösungsmitteln nicht mehr unzersetzt in Lösung zu bringen und zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 1412.8$ mit der charakteristischen Isotopenverteilung. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit konnte von Komplex **7** nur ein ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Wie zu erwarten war, lassen sich zwei Signale für die zwei verschiedenen Phosphoratompaare detektieren. Für die zwei P1-Atome ist ein Singulett bei $\delta = -92\text{ ppm}$ und für die beiden P2-Atome eines bei $\delta = -58\text{ ppm}$ zu beobachten.

Die korrekte Zusammensetzung von **7** wird auch durch eine Elementaranalyse belegt.

Die Molekülstruktur von $[\text{Ge}_8(t\text{BuP})_4\text{Br}_6]$ (7)

Verbindung **7** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 14 gibt die Struktur im Festkörper von **7** wieder. In der Tabelle 8 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **7** aufgelistet.

Das Molekül **7** besitzt eine zweizählige Drehachse, die durch die Mitte der Ge3–Ge3`-Bindung und durch die Mitte des P1/Ge1/P1`/Ge1`-Vierrings verläuft. Der Ge_8P_4 -Käfigkern besteht wie in Verbindung **6** aus sechs fünfgliedrigen Ringen, weist zusätzlich jedoch einen Vierring auf. Die Ge–P-Bindungsabstände, die von 2.349(4) Å (Ge3–P2) bis 2.440(3) (Ge1–P1) Å reichen, weichen nicht sonderlich stark voneinander ab. Die Ge–Ge-Bindungslängen mit durchschnittlich 2.499 Å sind im Vergleich zu Verbindung **6** leicht größer. Wie in **6** liegen alle Phosphoratome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, koordiniert von drei Germaniumatomen und einer *tert*-Butylgruppe, vor. Im Käfigkern von **7** finden sich vier verschiedene Arten von Germaniumatomen. Die Ge1- und Ge1`-Atome sind koordiniert von drei Phosphoratomen, die Ge2- und Ge2`-Atome von zwei Germanium- und zwei Phosphoratomen, die Ge3- und Ge3`-Atome binden an zwei Germanium-, ein Phosphor- und ein Bromatom und die Ge4- und Ge4`-Atome sind an ein Germanium-, ein Phosphor- und zwei Bromatome koordiniert.

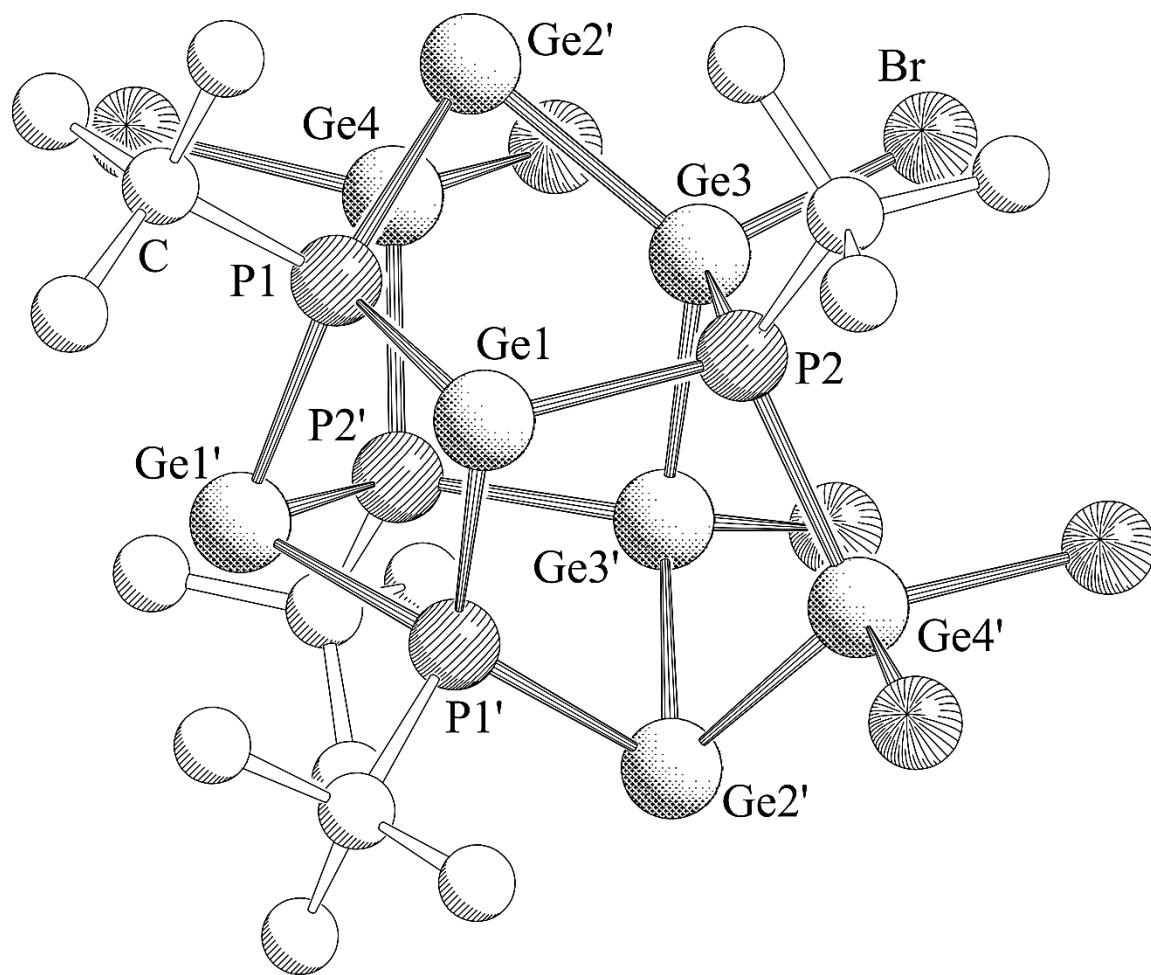
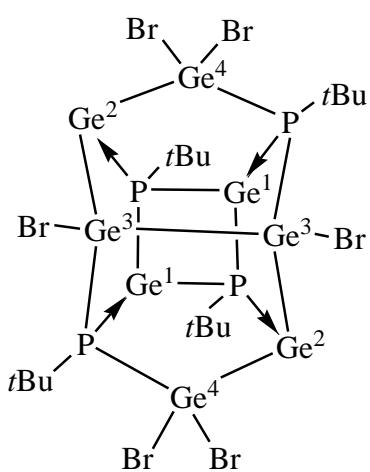


Abbildung 14: Molekülstruktur von $[Ge_8(tBuP)_4Br_6]$ (7) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in **7**.

Ge1–P1	2.427(1) - 2.440(3)	Ge–P–Ge (Vierring)	94.88(6)
Ge1–P2	2.381(8)	Ge–P–Ge (Fünfringe)	101.51(7) - 124.72(7)
Ge2–P1	2.420(3)	P–Ge–P (Vierring)	82.53(6)
Ge3–P2	2.349(4)	P–Ge–P (Fünfringe)	92.58(6) - 95.49(6)
Ge4–P2	2.368(8)		
Ge–Ge	2.496(9) - 2.501(9)		
Ge–Br	2.331(6) - 2.340(7)		

**Abbildung 15:** Valenzstrichformel von Verbindung **7** mit dativen Bindungen.

Wie in Verbindung **6** beträgt die gesamte negative Ladung, die es in Komplex **7** zu kompensieren gilt, -14 . Eine NBO-Analyse hat ergeben, dass in **7** vier verschiedene Arten von Germaniumatomen enthalten sind. Um der Neutralität im Käfigmolekül gerecht zu werden, liegen die beiden Ge1-Atome in der formalen Oxidationsstufe $+2$ vor, ebenso wie die beiden Ge3-Atome. Die beiden Ge2-Atome haben eine Wertigkeit von 0 und die beiden Ge4-Atome eine Wertigkeit von $+3$. Somit kann Verbindung **7** als elektronenpräzise bezeichnet werden. Wie bereits bei Verbindung **6** ergab eine NBO-Analyse, dass die Ge3- und Ge4-Atome, welche Halogen-substituenten, in diesem Fall Bromidatome, tragen, von Ge(IV) abgeleitet werden können. Die übrigen vier Germaniumatome, welche ein freies Elektronenpaar aufweisen, leiten sich von Ge(II) ab (siehe Abbildung 15).

Die natürlichen Ladungen spiegeln die formalen Oxidationsstufen der Germaniumatome wieder (Ge1: 0.23, Ge2: 0.17, Ge3: 0.33 und Ge4: 0.49). Das Vorhandensein von freien Elektronenpaaren an den vier Germaniumatomen Ge1 und Ge2 ist an den HOMO- und HOMO-1-Orbitalen deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 16). An der Darstellung der HOMO- und HOMO-1-freie Elektronenpaar-Orbitalkombination in Abbildung 16 kann man erkennen, dass an den Ge3- und Ge4-Atomen, welche an Bromidatome binden, keine freien Elektronenpaare lokalisiert sind.

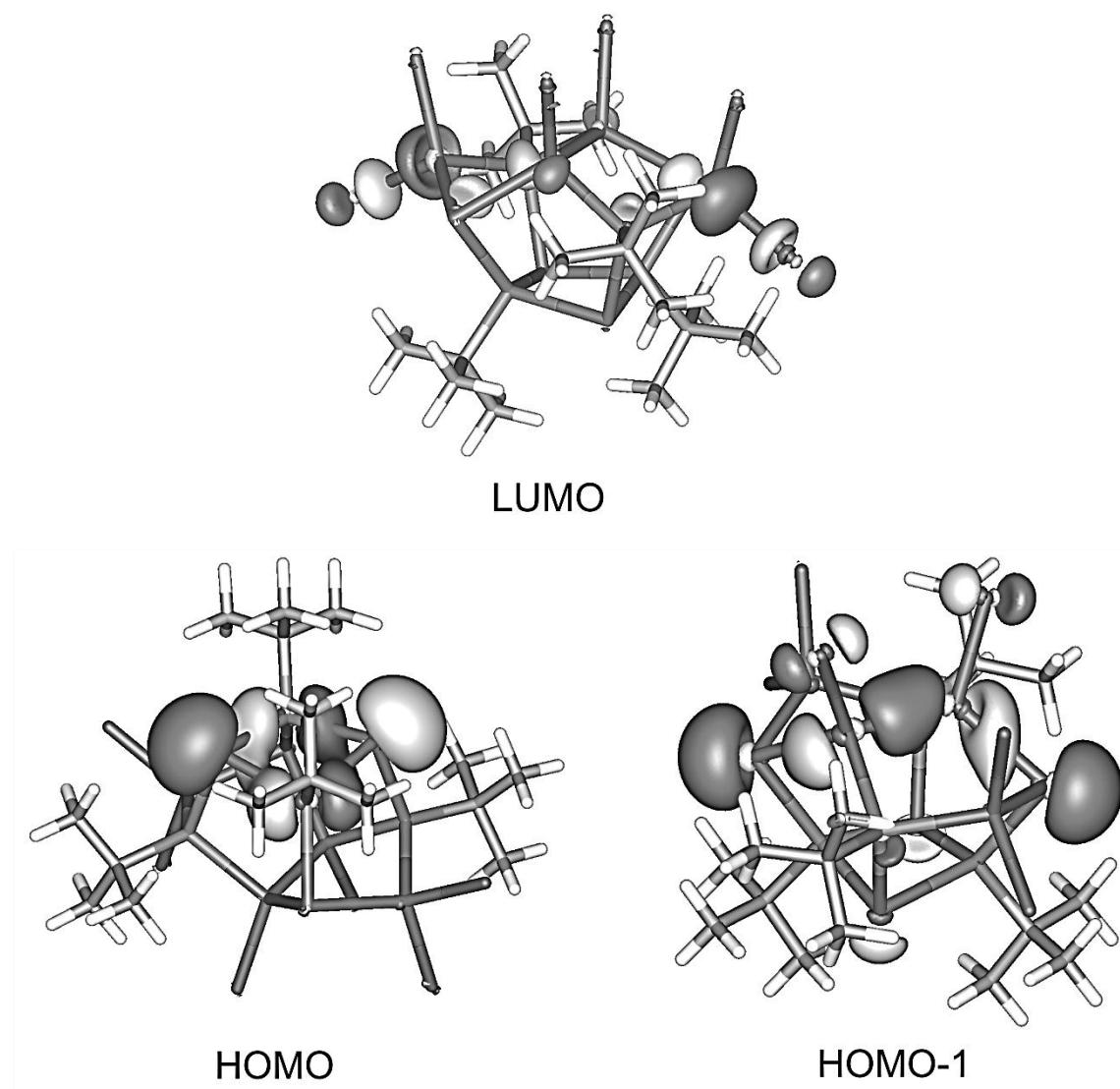
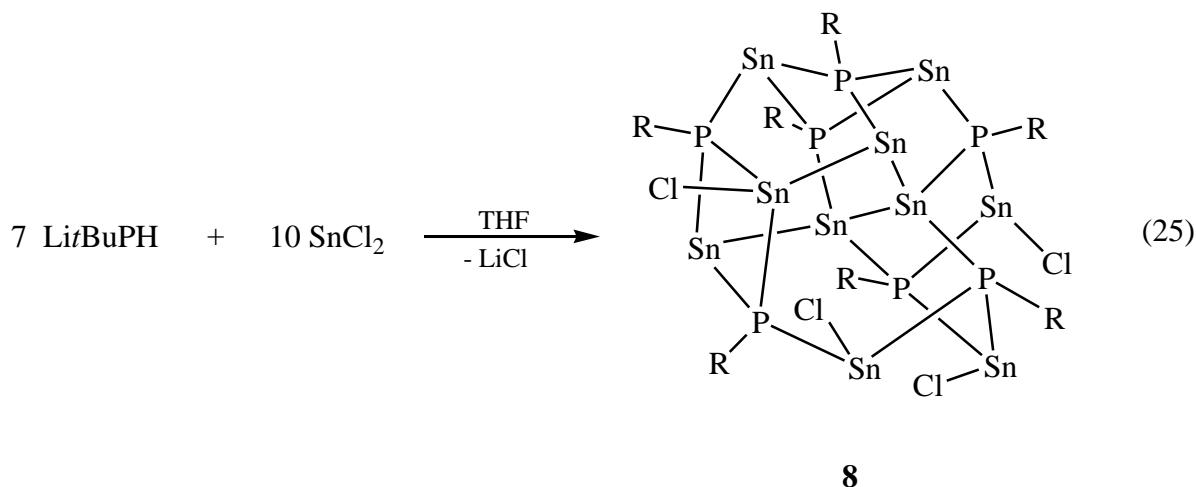


Abbildung 16: LUMO-Ge-P- σ^* -Orbitalkombination, HOMO- und HOMO-1- freie Elektronenpaar -Orbitalkombination von Ge(II)-Atomen in 7.

3.2.2.4 Umsetzung von SnCl_2 mit $\text{Li}t\text{BuPH}$

Um zu überprüfen, ob ähnliche Verbindungen des Phosphors auch mit Zinn anstelle von Germanium erhalten werden können, wurde das einfach lithiierte Phosphan $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit SnCl_2 umgesetzt. Gibt man zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von $\text{Li}t\text{BuPH}$ in THF portionsweise SnCl_2 und lässt die Mischung für 16 Stunden bei Raumtemperatur röhren, so lässt sich die Verbindung $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (**8**) nach viermonatiger Lagerung bei -28°C in Form einiger roter Stäbchen isolieren (Gleichung 25). Alle durchgeführten Umsetzungen mit anderen stöchiometrischen Verhältnissen führten zu keinen neuen Produkten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist mehrere Signale auf (siehe Anhang). Es ist jedoch bis auf $t\text{BuPH}_2$ (Singulett bei -80 ppm) keine Zuordnung zu bekannten Verbindungen möglich.



Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (**8**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **8** erhält man aus Toluol bei -28°C in Form roter Stäbchen, welche in allen gängigen Lösungsmitteln nicht mehr in Lösung zu bringen sind. Aus diesem Grund und der Tatsache, dass wegen der sehr geringen Ausbeute nicht genügend Substanz für eine Festkörper-NMR-Analyse zur Verfügung stand, konnte keine spektroskopische Analyse angefertigt werden.

Die korrekte Zusammensetzung von **8** wurde durch eine Elementaranalyse belegt.

Die Molekülstruktur von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (8)

Verbindung **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Diese Verbindung enthält sieben Phosphoratome, die verzerrt tetraedrisch von einer *tert*-Butylgruppe und drei Zinnatomen umgeben sind. Verbindung **8** enthält zwei Sn_2P_2 -Vierringe, sechs Sn_3P_2 -Fünfringe, vier Sn_3P_3 -Sechsringe sowie zwei Sn_4P_2 -Sechsringe. Im Verhältnis zum Phosphor enthält Verbindung **8** drei zusätzliche Zinnatome. Dies führt dazu, dass im Gegensatz zu den 14/15-Käfigverbindungen, bei denen das Element der 14. Gruppe nicht in verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegt (siehe Kapitel 3.2.1), auch Metall-Metall-Bindungen anzutreffen sind. So bilden die Zinnatome Sn2, Sn3, Sn4, Sn6 und Sn7 eine durch Sn–Sn-Bindungen verknüpfte fünfgliedrige Kette innerhalb des Käfiggerüstes von **8**. Die Sn–Sn-Bindungsabstände betragen 2.824(3) - 2.887(8) Å und liegen dabei im Bereich von Verbindung $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**R**) (2.834(1) Å - 2.888(2) Å^[12] oder grauem Zinn (2.80 Å). Die Zinnatome in **8** liegen in fünf verschiedenen Umgebungen vor. Sn3 ist das einzige Zinnatom mit verzerrt tetraedrischer Koordination, nämlich an einem Zinn-, einem Chlor- und zwei Phosphoratomen. Das Zinnatom Sn4 ist koordiniert an ein Phosphor- und ein Zinnatom, Sn1 und Sn5 an drei Phosphoratome, Sn2, Sn6 und Sn7 an zwei Phosphor- und ein Zinnatom und Sn8, Sn9 sowie Sn10 an zwei Phosphor- und ein Chloratom. Vergleicht man die Sn–P-Bindungslängen in **8** (2.508(2) - 2.689(2) Å) mit denen in den Verbindungen $[\text{Sn}_8(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6\text{Cl}_2]$ (**R**) (2.538(5) - 2.728(5) Å)^[12] und $[\text{Sn}_7(t\text{BuP})_7]$ (2.573(5) - 2.670(5) Å)^[35], liegen sie alle im selben Bereich. Die P–Sn–P- als auch Sn–P–Sn-Bindungswinkel in den beiden Sn_2P_2 -Vierringen von **8** liegen relativ nahe bei 90°. Sowohl die P–Sn–P-, als auch die Sn–P–Sn-Bindungswinkel im restlichen Molekül weisen, je nach der näheren elektronischen Umgebung, starke Unterschiede auf.

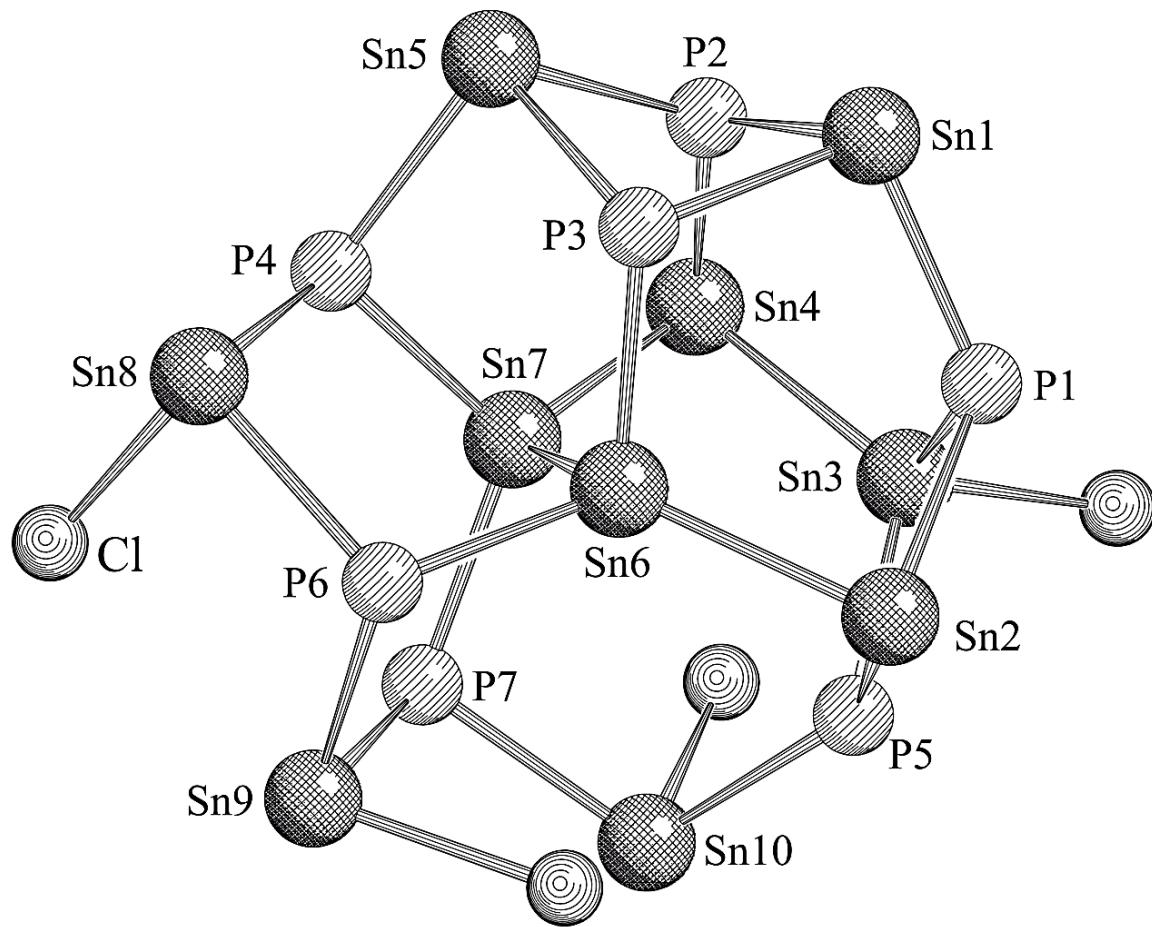


Abbildung 17: Molekülstruktur von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (8) im Kristall. Auf die Darstellung der *tert*-Butylgruppen und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 8.

Sn–P	2.504(2) - 2.689(2)	P– Sn –P (Vierringe)	78.86(6) - 88.62(7)
Sn–Sn	2.824(3) - 2.887(8)	P– Sn –P (sonst)	89.81(7) - 114.04(7)
Sn–Cl	2.413(3) - 2.569(2)	Sn –P– Sn (Vierringe)	89.06(7) - 93.37(7)
		Sn –P– Sn (sonst)	101.29(7) - 135.63(8)

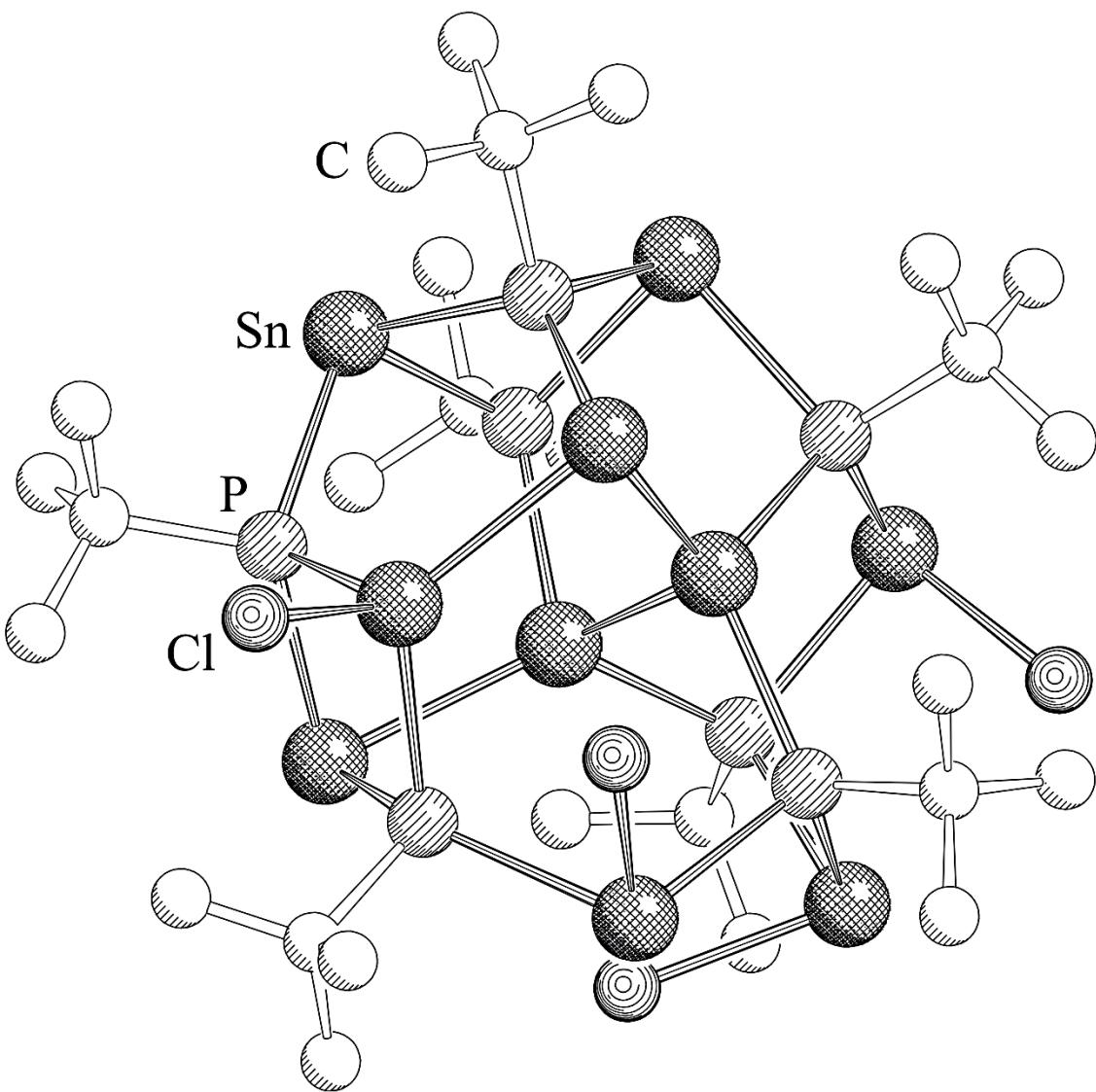


Abbildung 18: Molekülstruktur von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (8) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

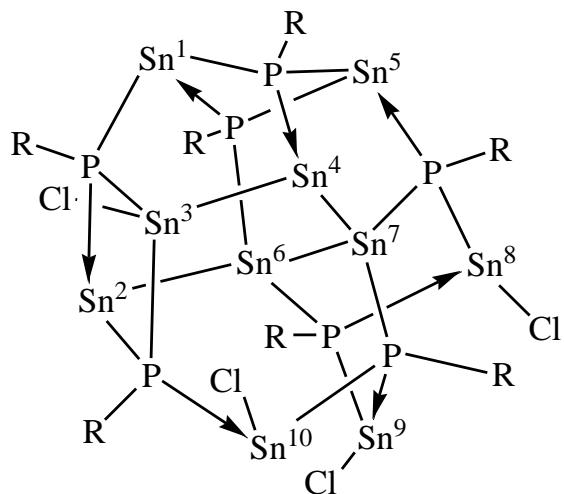


Abbildung 19: Valenzstrichformel von Verbindung **8** mit dativen Bindungen.

vorliegen. Im Hinblick auf die Neutralität von Komplex **8** kann zusammengefasst werden, dass das Atom Sn4 in der formalen Oxidationsstufe 0, das Atom Sn2 in der formalen Oxidationsstufe +1, die Atome Sn1, Sn5, Sn6, Sn7, Sn8, Sn9 und Sn10 in der formalen Oxidationsstufe +2 und das Zinnatom Sn3 in der formalen Oxidationsstufe +3 vorliegt. Somit kann Verbindung **8** als elektronenpräzise bezeichnet werden (Abbildung 19). Die natürlichen Ladungen spiegeln die formalen Oxidationsstufen der Zinnatome wieder (Sn1: 0.70, Sn2: 0.58, Sn3: 0.90, Sn4: 0.37, Sn5: 0.70, Sn6: 0.39, Sn7: 0.38, Sn8: 0.86, Sn9: 0.90, Sn10: 0.90). Die NBO-Analyse hat ebenfalls ergeben, dass sich in **8** die Zinnatome Sn3, Sn6 und Sn7 auf die vierwertige Form zurückführen lassen. Dies sind nicht mehr wie bei den Verbindungen **6** und **7** exakt die Tetrelatome, die Halogenidsubstituenten tragen. Die restlichen Zinnatome, welche ein freies Elektronenpaar aufweisen, leiten sich von Sn(II) ab.

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Zinn und Phosphor trägt jede der sieben *t*BuP-Gruppen formal zwei negative Ladungen zur Gesamtladung von **8** bei. Außerdem kann jedem Bromidatom eine formale Ladung von -1 zugeordnet werden. Das ergibt eine gesamte formale negative Ladung von -18 die kompensiert werden muss. Die Durchführung einer NBO-Analyse an der Modellverbindung $\text{Sn}_{10}(\text{MeP})_7\text{Cl}_4$ hat ergeben, dass in **8** vier verschiedene Arten von Zinnatomen

4 Experimentelles

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden unter Argonschutzgas an einer Stockapparatur mittels Schlenk-Technik oder in einer Handschuhbox (Typ Labmaster 130) der Firma M.Braun unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das Argon wurde dabei zuvor durch Überleiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoffspuren befreit. Feuchtigkeitsspuren wurden durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie anschließendem Überleiten über Orange-Gel und über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern entfernt.

4.1.2 Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung am Vakuum entgast, unter inerter Schutzgasatmosphäre über geeigneten Trocknungsreagenzien destilliert und unter Inertgas (Argon) aufbewahrt. Die Trocknung erfolgte bei Toluol, THF und Diethylether durch Erhitzen über Natrium und Benzophenon bis zur Violettfärbung (Ketylrohren) und anschließender Destillation. *n*Hexan wurde über LiAlH₄, Dichlormethan über CaH₂ getrocknet und anschließend destilliert. Die für die Kernresonanzspektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden auf aktiviertem Molekularsieb (4Å) getrocknet und im Vakuum entgast.

4.1.3 Charakterisierungsmethoden

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten Avance 300 (^1H : 300.131 MHz, ^{31}P : 121.495 MHz;) und Avance 400 (^1H : 400.132 MHz; ^{31}P : 161.975 MHz; ^{31}C : 400.132 MHz) der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* (ppm) angegeben und beziehen sich bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) bzw. bei den ^{31}P -NMR-Spektren auf 85%ige Phosphorsäure als externen Standard. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebungen. Die Kopplungskonstanten J werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Die Festkörper-NMR-Spektren wurden bei 25°C von Dr. Christian Gröger (Forschungsgruppe Prof. Dr. E. Brunner, Universität Regensburg) an einem Spektrometer vom Typ Avance 300 (^{31}P : 121.496 MHz) der Firma Bruker mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz aufgenommen. Chemische Verschiebungen des ^{31}P -Spektrums sind ebenfalls in der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf NaH_2PO_4 als externen Standard.

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer Finnigan MAT 95 (FD) und Finnigan MAT SSQ 710 A (EI) zur Verfügung.

Die Elementaranalysen (C, H) wurden von der analytischen Abteilung der Universität Regensburg ausgeführt. Die jeweiligen Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

4.2 Ausgangssubstanzen

Folgende Ausgangssubstanzen wurden entweder käuflich erworben oder standen zur Verfügung und wurden teilweise vor deren Verwendung gereinigt: n-BuLi, GeBr_2 , GeCl_4 , SnBr_2 , SnCl_2 , PbCl_2 . Die Verbindungen $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.8 \text{ THF}$,^[161] $\text{LiPH}_2 \cdot \text{DME}$,^[162] $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$,^[163] Ph^*GeCl ,^[107] Ph^*I ,^[164] $\text{Ph}^*\text{LiOEt}_2$,^[13] $t\text{BuPH}_2$ ^[165] und $(\text{SiPr}_3)\text{PH}_2$ ^[161] wurden gemäß der Literaturangaben dargestellt.

4.3 Umsetzungen mit dem Terphenylliganden Ph*

4.3.1 Darstellung von Ph^*GeCl_3

GeCl_4 (0.67 mL, 1.265 g, 5.9 mmol) wird in 10 mL Diethylether gegeben und die erhaltene klare Lösung auf -78°C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung von $\text{Ph}^*\text{LiOEt}_2$ (3.318 g, 5.9 mmol) in 50 mL Diethylether tropfenweise zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung langsam Raumtemperatur erreicht hat, wird für weitere 16 Stunden gerührt. Alle flüchtigen Substanzen werden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit 40 mL *n*Hexan aufgenommen und extrahiert. Das entstandene LiCl wird über Kieselgur abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und bei -25°C gelagert, wobei nach fünf Tagen farblose Kristalle von Ph^*GeCl_3 ausfallen. Die Mutterlauge wird abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.752 g (2.66 mmol, 45% bezogen auf $\text{Ph}^*\text{LiOEt}_2$)

Analytische Daten für Ph^*GeCl_3 :

MS (EI) $m/z = 660 (\text{M}^+, 16\%), 645 (\text{M}^+ - \text{CH}_3, 5\%), 625 (\text{M}^+ - \text{Cl}, 22\%), 619 (\text{M}^+ - i\text{Pr}, 6\%), 481 (\text{M}^+ - \text{GeCl}_3, 70\%), 466 (\text{M}^+ - \text{GeCl}_3 - \text{CH}_3, 10\%)$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, p- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.56 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, o- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 (s, m-Trip, 4H), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, m-Ph), 7.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, p-Ph).

4.3.2 Darstellung von Ph*GeP(SiMe₃)₂ (**1**)

a) Ausgehend von Ph*GeCl₃ und LiP(SiMe₃)₂·1.8 THF

Eine Lösung von LiP(SiMe₃)₂·1.8 THF (499 mg, 1.52 mmol) in 20 ml Diethylether wird bei –70°C tropfenweise mit einer Lösung von 1 g (1.52 mmol) Ph*GeCl₃ in 40 ml Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe von orange nach intensiv rot umschlägt. Die Lösung wird weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingeengt und bei –28°C gelagert, woraufhin die Verbindung Ph*GeP(SiMe₃)₂ (**1**) nach ca. 2 Wochen in Form roter Stäbchen kristallisiert.

Ausbeute: 70 mg (7% bezogen auf Ph*GeCl₃)

b) Ausgehend von Ph*GeCl und LiP(SiMe₃)₂·1.8 THF

Ph*GeCl (897 mg, 1.52 mmol) wird in 40 ml Diethylether gelöst und auf –70°C gekühlt. Eine Lösung von LiP(SiMe₃)₂·1.8 THF (499 mg, 1.52 mmol) in 20 mL Diethylether wird unter Röhren zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches von orange nach intensiv rot. Die Lösung wird für 16 Stunden gerührt und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und bei –28°C gelagert. Rote stäbchenförmige Kristalle von **1** bilden sich nach ca. 4 Wochen.

Ausbeute: ca. 60 mg (6% bezogen auf Ph*GeCl)

Analytische Daten für **1**:

MS (EI, 70 eV) $m/z = 733$ (M^+ , 40%), 719 ($M^+ - CH_3$, 4%), 677 ($M^+ - iPr$, 13%)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = –49 (s)

³¹P -NMR (C₆D₆) δ [ppm] = –49 (s)

Elementaranalyse ber. für C₄₂H₆₇GePSi₂ (732.4 g/mol): C 68.94%; H 9.23%; gef. C 67.61%; H 9.04%

4.3.3 Darstellung von Ph*GePH₂ (2)

a) Ausgehend von Ph*GeCl₃ und LiPH₂·DME

Eine Lösung von Ph*GeCl₃ (0.5g, 0.76 mmol) in 20 ml Toluol wird bei -70°C tropfenweise mit einer Suspension von 98.5 mg (0.76 mmol) LiPH₂·DME in 20 ml Toluol versetzt, wobei die Farbe von farblos nach orange umschlägt. Die Lösung wird weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 10 ml eingeengt und bei -28°C gelagert. Eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigt, dass bei der Reaktion die Verbindung Ph*GePH₂ (2) entstanden ist.

Analytische Daten für 2:

MS (EI, 70 eV) $m/z = 589.3$ (M⁺, 20%)

b) Ausgehend von Ph*GeCl und LiPH₂·DME

Ph*GeCl (0.5 g, 8.47 mmol) wird in 20 ml Diethylether gelöst und auf -70°C gekühlt. Eine Suspension von LiPH₂·DME (110 mg, 8.47 mmol) in 20 mL Diethylether wird unter Rühren zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe des Reaktionsgemisches von farblos nach orange. Die Lösung wird für weitere 16 Stunden gerührt, über Kieselgur filtriert und nach Einengen auf ca. 5 ml bei -28°C gelagert. Eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigt, dass die Verbindung Ph*GePH₂ (2) bei der Reaktion entstanden ist.

Analytische Daten für 2:

MS (EI, 70 eV) $m/z = 589.5$ (M⁺, 40%)

4.4 Darstellung der 14/15-Käfigverbindungen mit dem Gruppe 14 Element in der formalen Oxidationsstufe +2

4.4.1 Darstellung von $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (3)

Zu einer Lösung von 0.43 ml $\text{H}_2\text{PSi}i\text{Pr}_3$ (340 mg, 1.8 mmol) in 20 ml THF werden unter Röhren bei -20°C 1.1 ml einer *n*Butyllithiumlösung (1.6 M, 1.8 mmol) gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zur gelben Lösung bei -70°C portionsweise 0.5 g PbCl_2 (1.8 mmol) gegeben und für weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung rötlich schwarz färbt. Alle flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und von dem entstandenen LiBr über Kieselgur filtriert. Eine Lagerung bei -28°C führt nach einigen Tagen zu schwarzen quaderförmigen Kristallen von **3**.

Ausbeute: 228 mg (32% bezogen auf $\text{H}_2\text{PSi}i\text{Pr}_3$)

Analytische Daten für **3**:

MS (FD) $m/z = 2373.7$ (M^+ , 2.7%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm] = -367 (s, $^1J_{\text{P}^{207}\text{Pb}} = 1438$ Hz)

Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{Pb}_6\text{P}_6\text{Si}_6$ (2373.1 g/mol): C 27.33%; H 5.35%;
gef. C 28.26%; H 5.40%

4.4.2 Darstellung von $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ (4)

Eine Lösung von 0.88 ml $t\text{BuPH}_2$ (648 mg, 7.2 mmol) in 20 ml THF wird unter Röhren bei -20°C mit 4.5 ml einer *n*Butyllithiumlösung (1.6 M, 7.2 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Anschließend werden bei -70°C zu der erhaltenen gelben Lösung 2 g PbCl_2 (7.2 mmol) gegeben.

Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 Stunden gerührt, wobei die Farbe nach dunkelrot umschlägt. Anschließend wechselt man das Lösungsmittel auf Toluol und filtriert das entstandene LiCl über Kieselgur ab. Die orange Lösung wird bis zur eingeengt und bei -28°C gelagert. Nach ca. 2 Monaten erhält man einige Kristalle von **4** in Form kleiner roter Plättchen.

Ausbeute: 0.2 mg (0.03% bezogen auf *t*BuPH₂)

Analytische Daten für **4**:

MS (FD) $m/z = 2067.1$ (M^+ , 2.3%)

Elementaranalyse ber. für C₂₈H₆₃P₇Pb₇ (2067.0 g/mol): C 16.27%; H 3.07%;
gef. C 16.68%; H 2.68%

4.5 Darstellung der 14/15-Käfigverbindungen mit dem Gruppe 14 Element in verschiedenen formalen Oxidationsstufen

4.5.1 Darstellung von [Sn₁₀(*t*BuP)₄] (**5**)

Zu einer Lösung von Li*t*BuPH (2.9 mmol) in 20 ml THF, welche durch Reaktion von 0.35 ml *t*BuPH₂ (259 mg, 2.9 mmol) mit 1.8 ml einer *n*Butyllithiumlösung (1.6 M, 2.9 mmol) hergestellt wurde, wird bei -70°C portionsweise 2 g SnBr₂ (7.2 mmol) gegeben und für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine intensiv rote Lösung entsteht. Alle flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und von dem entstandenen LiBr über Kieselgur filtriert. Eine Lagerung bei -28°C führt nach ca. 4 Monaten zu roten quaderförmigen Kristallen von **5**.

Ausbeute: 11 mg (1% bezogen auf *t*BuPH₂)

Analytische Daten für **5**:

³¹P-MAS-NMR δ [ppm] = -44 (s, $^1J_{\text{P}^{117/119}\text{Sn}} = 1382$ Hz; $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten konnten nicht aufgespalten werden)

Elementaranalyse ber. für C₁₆H₃₆P₄Sn₁₀ (1539.5 g/mol): C 12.45%; H 2.36%; gef. C 12.38%; H 2.37%

4.5.2 Darstellung von [Ge₇(*t*BuP)₄Cl₆] (**6**)

Eine Lösung von 0.3 ml *t*BuPH₂ (222 mg, 2.5 mmol) in 20 ml THF wird unter Rühren bei -20°C mit 1.54 ml einer *n*Butyllithiumlösung (1.6 M, 2.5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Anschließend werden bei -70°C zu der erhaltenen gelben Lösung 1 g GeCl₂(diox)₂ (4.3 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 Stunden gerührt, wobei die Farbe nach Orange umschlägt. Anschließend wechselt man das Lösungsmittel auf Toluol und filtriert das entstandene LiCl über Kieselgur ab. Die orange Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und bei -28°C gelagert. **6** kristallisiert nach einigen Tagen in Form gelber Stäbchen.

Ausbeute: 165 mg (25% bezogen auf *t*BuPH₂)

Analytische Daten 6:

MS (EI, 70 eV)	$m/z = 1074.9$ (M^+ , 3.2%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.1 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz, 9 CH_3), 1.5 (d, $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz, 27 CH_3)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 4 (q, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, 1 P), 85 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, 3 P)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 4 (m), 85 (m)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 33.3 (s, C-quart.), 33.6 (s, C-quart.), 34.8 (s, CH_3), 41.5 ppm (s, CH_3)
Elementaranalyse	ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Ge}_7\text{Cl}_6$ (1049.4 g/mol): C 18.05%; H 3.68%; gef. C 17.90%; H 3.38%

4.5.3 Darstellung von $[\text{Ge}_8(t\text{BuP})_4\text{Br}_6]$ (7)

Zu einer Lösung von 0.26 ml $t\text{BuPH}_2$ (194 mg, 2.2 mmol) in 20 ml THF werden unter Rühren bei -20°C 1.4 ml einer n Butyllithiumlösung (1.6 M, 2.2 mmol) gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wird zur gelben Lösung bei -70°C portionsweise 1 g GeBr_2 (4.3 mmol) gegeben und für weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Alle flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und von dem entstandenen LiBr über Kieselgur filtriert. Eine Lagerung bei -28°C führt nach ca. 2 Wochen zu hellgelben stäbchenförmigen Kristallen von 7.

Ausbeute: 115 mg (15% bezogen auf $t\text{BuPH}_2$)

Analytische Daten 7:

MS (EI, 70 eV)	$m/z = 1412.8$ (M^+ , 2,2%)
$^{31}\text{P-MAS-NMR}$	δ [ppm] = -92 (s, br, 2 P), 58 (s, br, 2 P)
Elementaranalyse	ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Ge}_8\text{Br}_6$ (1412.8 g/mol): C 13.33%; H 2.59%; gef. C 13.60%; H 2.57%

4.5.4 Darstellung von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (8)

Eine Lösung von 0.9 ml *t*BuPH₂ (664 mg, 7.3 mmol) in 20 ml THF wird unter Rühren bei -20°C mit 4.6 ml einer *n*Butyllithiumlösung (1.6 M, 7.3 mmol) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird zur gelben Lösung bei -70°C portionsweise 2 g SnCl₂ (10.5 mmol) gegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt. Alle flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und von dem entstandenen LiCl über Kieselgur filtriert. Verbindung **8** kristallisiert bei -28°C nach ca. 4 Monaten in Form einiger roten Stäbchen.

Ausbeute: 0.1 mg (0.02% bezogen auf *t*BuPH₂)

Analytische Daten **8**:

Elementaranalyse ber. für C₂₈H₆₃P₇Sn₁₀Cl₄·C₇H₈ (2037.61 g/mol): C 20.63%; H 3.51%;
gef. C 19.85%; H 3.69%

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Mo- oder Cu-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K α : $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bzw. Multilayer-Spiegeln (Cu-K α : $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Die Strukturlösung erfolgte mit den Programmsystemen SIR-97,^[166] SUPERFLIP^[167] oder SHELXS-97.^[168] Die Verfeinerungen wurden mit dem Programm SHELXL-97^[169] vorgenommen.

Die Lagen aller Atome außer den H-Atomen wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL 99^[170] angefertigt. In den folgenden Tabellen sind die U_{iso} -, U_{ij} - und U_{eq} - Werte in [\AA^2] angegeben.

5.2 Ph*GeP(SiMe₃)₂ (1)

1 kristallisiert aus Diethylether bei –28 °C in Form von roten, stäbchenförmigen Kristallen.

Summenformel	C ₄₂ H ₆₇ GePSi ₂
Molekulargewicht [g/mol]	731.72
Kristalldimensionen [mm]	0.24 × 0.11 × 0.11
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
Zelldimensionen	$a = 15.2797(4)$ Å $b = 16.0048(4)$ Å $c = 18.0905(6)$ Å $\beta = 103.609(3)$ ° $V = 4299.8(2)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.130
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.031
Messbereich \varTheta [°]	3.73 - 66.76
Gemessene Reflexe	20851
Unabhängige Reflexe	7497 ($R_{\text{int}} = 0.0272$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6601
Parameter	421
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0331 / 0.0883
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0375 / 0.0906
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.464; -0.243

Tabelle 10: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ge(1)	7262(1)	1985(1)	3118(1)	25(1)
P(1)	6879(1)	3275(1)	2593(1)	26(1)
Si(1)	7599(1)	3784(1)	1745(1)	30(1)
Si(2)	7249(1)	4021(1)	3675(1)	30(1)
C(1)	7520(1)	2983(1)	984(1)	33(1)
C(2)	6998(2)	4752(1)	1310(1)	47(1)
C(3)	8785(2)	4069(2)	2207(1)	51(1)
C(4)	8406(2)	3806(2)	4257(1)	53(1)
C(5)	7149(2)	5160(1)	3466(1)	44(1)
C(6)	6415(2)	3717(2)	4231(1)	55(1)
C(7)	7300(1)	1200(1)	2252(1)	22(1)
C(8)	6467(1)	861(1)	1872(1)	23(1)
C(9)	5627(1)	1196(1)	2059(1)	23(1)
C(10)	5422(1)	984(1)	2761(1)	25(1)
C(11)	4673(1)	1342(1)	2947(1)	28(1)
C(12)	4100(1)	1887(1)	2459(1)	27(1)
C(13)	4296(1)	2062(1)	1766(1)	26(1)
C(14)	5043(1)	1728(1)	1556(1)	23(1)
C(15)	5167(1)	1897(1)	761(1)	26(1)
C(16)	5012(1)	2810(1)	513(1)	31(1)
C(17)	4527(1)	1321(1)	199(1)	34(1)
C(18)	3285(1)	2243(1)	2697(1)	32(1)
C(19)	3599(1)	2812(1)	3385(1)	42(1)
C(20)	2622(1)	2693(1)	2071(1)	42(1)
C(21)	5921(1)	281(1)	3256(1)	29(1)
C(22)	6027(1)	406(1)	4110(1)	42(1)
C(23)	5432(1)	-537(1)	2997(1)	39(1)
C(24)	6442(1)	213(1)	1352(1)	27(1)
C(25)	7234(1)	-106(1)	1219(1)	29(1)
C(26)	8058(1)	203(1)	1618(1)	28(1)
C(27)	8103(1)	851(1)	2140(1)	24(1)
C(28)	8987(1)	1166(1)	2607(1)	27(1)
C(29)	9613(1)	1585(1)	2278(1)	30(1)
C(30)	10364(1)	1953(1)	2758(1)	38(1)
C(31)	10531(1)	1906(1)	3539(1)	40(1)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(32)	9950(1)	1430(1)	3854(1)	37(1)
C(33)	9190(1)	1042(1)	3405(1)	29(1)
C(34)	8663(1)	403(1)	3755(1)	30(1)
C(35)	8679(1)	564(1)	4592(1)	38(1)
C(36)	9013(1)	-476(1)	3649(1)	37(1)
C(37)	11330(1)	2381(2)	4021(1)	51(1)
C(38)	11030(2)	3189(2)	4300(2)	79(1)
C(39)	11878(2)	1876(2)	4657(2)	86(1)
C(40)	9544(1)	1603(1)	1422(1)	31(1)
C(41)	9798(1)	2438(1)	1125(1)	37(1)
C(42)	10143(1)	913(1)	1214(1)	38(1)

Tabelle 11: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **1**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge(1)	30(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
P(1)	32(1)	24(1)	24(1)	0(1)	8(1)	2(1)
Si(1)	33(1)	29(1)	30(1)	-1(1)	12(1)	-2(1)
Si(2)	37(1)	27(1)	26(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(1)	33(1)	38(1)	31(1)	-2(1)	11(1)	0(1)
C(2)	70(2)	35(1)	42(1)	9(1)	25(1)	5(1)
C(3)	41(1)	61(1)	55(1)	-21(1)	20(1)	-17(1)
C(4)	55(1)	53(1)	39(1)	-5(1)	-12(1)	9(1)
C(5)	58(1)	28(1)	42(1)	-6(1)	5(1)	1(1)
C(6)	75(2)	56(1)	42(1)	-10(1)	32(1)	-9(1)
C(7)	24(1)	22(1)	20(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(8)	24(1)	23(1)	22(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
C(9)	21(1)	22(1)	24(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(10)	23(1)	23(1)	27(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(11)	29(1)	29(1)	25(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(12)	26(1)	25(1)	31(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
C(13)	25(1)	23(1)	27(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(14)	22(1)	22(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(15)	27(1)	28(1)	24(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(16)	33(1)	32(1)	29(1)	5(1)	7(1)	1(1)
C(17)	42(1)	34(1)	24(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(18)	29(1)	31(1)	37(1)	1(1)	12(1)	0(1)
C(19)	38(1)	42(1)	49(1)	-9(1)	18(1)	1(1)
C(20)	28(1)	50(1)	50(1)	6(1)	12(1)	8(1)
C(21)	24(1)	32(1)	32(1)	8(1)	7(1)	2(1)
C(22)	41(1)	51(1)	31(1)	12(1)	4(1)	4(1)
C(23)	40(1)	28(1)	50(1)	7(1)	14(1)	3(1)
C(24)	26(1)	26(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(25)	33(1)	26(1)	29(1)	-6(1)	8(1)	-2(1)
C(26)	28(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	10(1)	3(1)
C(27)	25(1)	24(1)	23(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(28)	23(1)	27(1)	29(1)	-3(1)	5(1)	2(1)
C(29)	24(1)	34(1)	33(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(30)	27(1)	51(1)	37(1)	0(1)	7(1)	-9(1)
C(31)	26(1)	53(1)	40(1)	-6(1)	5(1)	-9(1)
C(32)	30(1)	51(1)	28(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
C(33)	24(1)	33(1)	30(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(34)	26(1)	36(1)	25(1)	3(1)	3(1)	4(1)
C(35)	36(1)	49(1)	30(1)	4(1)	8(1)	5(1)
C(36)	38(1)	38(1)	33(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(37)	35(1)	78(2)	38(1)	-7(1)	6(1)	-23(1)
C(38)	68(2)	54(2)	101(2)	-11(2)	-7(2)	-27(1)
C(39)	57(2)	67(2)	104(2)	-4(2)	-41(2)	-12(1)
C(40)	25(1)	37(1)	31(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(41)	32(1)	41(1)	39(1)	3(1)	12(1)	-3(1)
C(42)	32(1)	45(1)	38(1)	3(1)	12(1)	6(1)

5.3 $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$ (3)

3 kristallisiert aus Toluol bei -28°C in Form von schwarzen quaderförmigen Kristallen. C2, C12 und C13 sind mit einer Besetzung von jeweils 50% symmetriebedingt fehlgeordnet. Ein teilbesetztes THF-Molekül befindet sich auf der vierzähligen Achse. Eine sinnvolle Verfeinerung dieses Lösungsmittelmoleküls war nicht möglich, sodass diese Elektronendichte mit dem Programm SQUEEZE^[156] bestimmt (22 Elektronen) und herausgerechnet wurde.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{P}_6\text{Pb}_6\text{Si}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	2373.11
Kristalldimensionen [mm]	$0.27 \times 0.21 \times 0.10$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/m$
Zelldimensionen	$a = 13.8297(6) \text{ \AA}$ $c = 22.0540(7) \text{ \AA}$ $V = 4218.1(3) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.868
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	12.158
Messbereich \varTheta [°]	2.95 - 27.40
Gemessene Reflexe	44900
Unabhängige Reflexe	4913 ($R_{\text{int}} = 0.0603$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4420
Parameter	185
Absorptionskorrektur	analytisch
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0322 / 0.0738
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0387 / 0.0765
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.917; -1.496

Tabelle 12: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **3**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Pb(1)	6086(1)	900(1)	3851(1)	27(1)
Pb(2)	2903(1)	1012(1)	5000	27(1)
P(1)	6790(1)	941(1)	5000	26(1)
P(2)	4157(1)	1044(1)	4054(1)	26(1)
Si(1)	8193(2)	1772(2)	5000	43(1)
Si(2)	3619(1)	2085(1)	3350(1)	40(1)
C(1)	4287(6)	1854(8)	2612(4)	74(3)
C(2A)	4421(15)	938(19)	2388(9)	79(9)
C(2B)	3843(18)	925(18)	2297(9)	79(7)
C(3)	4164(9)	2741(10)	2173(5)	128(6)
C(4)	3972(10)	3362(7)	3635(5)	101(5)
C(5)	5037(10)	3482(7)	3722(8)	142(8)
C(6)	3326(19)	3598(9)	4205(7)	231(14)
C(7)	2287(6)	2057(9)	3297(5)	95(4)
C(8)	1810(7)	2827(10)	2914(5)	120(6)
C(9)	1926(10)	1046(13)	3001(9)	206(12)
C(10)	7988(10)	3082(8)	5000	80(5)
C(11)	7422(12)	3389(9)	5549(8)	186(8)
C(12A)	8685(15)	1659(18)	5851(10)	88(4)
C(12B)	9126(14)	1259(18)	5492(9)	88(4)
C(13A)	9574(18)	2290(20)	5960(12)	119(9)
C(13B)	10042(14)	1852(19)	5539(12)	101(8)
C(14)	8833(7)	737(9)	6052(4)	88(4)

Tabelle 13: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **3**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	29(1)	30(1)	21(1)	4(1)	2(1)	1(1)
Pb(2)	26(1)	31(1)	23(1)	0	0	7(1)
P(1)	28(1)	26(1)	23(1)	0	0	-5(1)
P(2)	30(1)	24(1)	24(1)	6(1)	2(1)	6(1)
Si(1)	34(1)	37(1)	57(2)	0	0	-12(1)
Si(2)	41(1)	42(1)	37(1)	19(1)	3(1)	12(1)
C(1)	64(5)	112(8)	46(4)	45(5)	6(4)	18(5)
C(2A)	70(13)	123(19)	44(11)	-33(11)	15(10)	17(14)
C(2B)	107(16)	94(13)	37(9)	-12(8)	-5(11)	6(14)
C(3)	110(9)	202(14)	72(7)	94(8)	20(6)	20(9)
C(4)	154(11)	42(5)	106(8)	28(5)	-7(8)	16(6)
C(5)	127(11)	42(6)	256(19)	20(8)	-74(11)	-23(6)
C(6)	530(40)	60(8)	103(11)	-19(7)	34(17)	77(14)
C(7)	34(4)	151(10)	99(7)	82(7)	5(4)	30(5)
C(8)	55(6)	178(12)	128(10)	93(9)	1(6)	46(7)
C(9)	95(10)	182(17)	340(30)	84(17)	-112(14)	-54(11)
C(10)	69(8)	29(6)	143(13)	0	0	-11(5)
C(11)	206(14)	77(8)	274(17)	-64(10)	125(13)	-25(9)
C(12A)	60(5)	134(8)	69(5)	14(5)	-20(4)	-12(5)
C(12B)	60(5)	134(8)	69(5)	14(5)	-20(4)	-12(5)
C(13A)	90(14)	156(18)	112(15)	-23(14)	-31(12)	-76(13)
C(13B)	51(10)	124(16)	129(16)	28(14)	-32(11)	-15(10)
C(14)	60(5)	134(8)	69(5)	14(5)	-20(4)	-12(5)

5.4 $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7] (4) \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$

4 kristallisiert aus Toluol bei -28°C in Form kleiner roter Plättchen. Die Verbindung enthält ein fehlgeordnetes Toluol und zwei $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ -Moleküle je Formeleinheit ($[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$).

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{128}\text{P}_{14}\text{Pb}_{14} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Molekulargewicht [g/mol]	4218.02
Kristalldimensionen [mm]	$0.07 \times 0.03 \times 0.01$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 10.6397(4) \text{ \AA}$ $b = 11.1855(5) \text{ \AA}$ $c = 22.0207(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.927(4)^\circ$ $\beta = 92.528(4)^\circ$ $\gamma = 96.351(4)^\circ$ $V = 2601.5(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.692
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	45.253
Messbereich ϑ [°]	3.98 - 62.09
Gemessene Reflexe	15062
Unabhängige Reflexe	7978 ($R_{\text{int}} = 0.0333$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5885
Parameter	445
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0304 / 0.0631
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0472 / 0.0654
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.481; -1.511

Tabelle 14: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **4**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Pb(1)	4484(1)	9737(1)	9061(1)	40(1)
Pb(2)	6281(1)	8560(1)	7689(1)	32(1)
Pb(3)	2812(1)	11159(1)	7600(1)	32(1)
Pb(4)	6853(1)	12620(1)	8634(1)	36(1)
Pb(5)	5230(1)	10514(1)	5884(1)	31(1)
Pb(6)	5789(1)	14007(1)	6661(1)	33(1)
Pb(7)	8683(1)	11793(1)	6776(1)	32(1)
P(1)	3973(2)	9207(2)	7843(1)	32(1)
P(2)	6799(3)	10225(2)	8573(1)	33(1)
P(3)	4364(3)	11930(2)	8552(1)	35(1)
P(4)	7414(2)	13179(2)	7490(1)	29(1)
P(5)	4138(2)	11991(2)	6650(1)	28(1)
P(6)	6955(2)	9843(2)	6722(1)	28(1)
P(7)	6963(2)	12515(2)	5926(1)	32(1)
C(1)	2776(10)	7869(9)	7620(6)	41(4)
C(2)	2588(12)	7833(12)	6943(6)	62(5)
C(3)	3253(12)	6702(10)	7848(8)	71(6)
C(4)	1536(10)	8011(10)	7911(6)	52(4)
C(5)	8238(10)	9850(11)	9032(5)	44(4)
C(6)	8389(14)	10569(14)	9614(6)	79(6)
C(7)	8099(14)	8510(13)	9184(7)	75(6)
C(8)	9354(12)	10128(15)	8649(7)	77(6)
C(9)	3582(12)	13049(9)	9017(6)	47(4)
C(10)	4258(13)	13237(12)	9630(6)	63(5)
C(11)	2203(10)	12522(12)	9103(6)	55(5)
C(12)	3612(16)	14183(12)	8662(8)	93(7)
C(13)	8649(9)	14546(9)	7636(5)	33(3)
C(14)	8041(10)	15521(9)	7959(5)	39(4)
C(15)	9750(10)	14155(10)	8027(5)	40(4)
C(16)	9143(10)	15024(9)	7027(5)	38(4)
C(17)	2818(9)	12479(9)	6129(5)	33(3)
C(18)	1811(9)	11350(9)	5990(5)	36(4)
C(19)	2157(10)	13428(10)	6465(5)	40(4)
C(20)	3291(10)	12969(10)	5535(5)	41(4)
C(21)	7817(9)	8713(9)	6284(5)	33(4)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
C(22)	8978(10)	8434(9)	6686(5)	41(4)
C(23)	8293(10)	9254(9)	5690(5)	39(4)
C(24)	6943(9)	7555(8)	6159(5)	33(3)
C(25)	7556(10)	13137(10)	5195(5)	38(4)
C(26)	8264(12)	12210(11)	4870(6)	55(5)
C(27)	8452(11)	14295(11)	5327(5)	52(4)
C(28)	6473(11)	13441(11)	4771(5)	48(4)
C(1L)	80(40)	6140(40)	9447(13)	87(18)
C(2L)	1370(30)	6216(19)	9606(11)	137(13)
C(3L)	1750(20)	5400(30)	10034(17)	170(30)
C(4L)	820(30)	4639(19)	10304(8)	91(9)
C(5L)	520(30)	5450(20)	9887(10)	110(20)

Tabelle 15: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **4**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	36(1)	43(1)	43(1)	12(1)	9(1)	5(1)
Pb(2)	29(1)	28(1)	41(1)	9(1)	5(1)	4(1)
Pb(3)	22(1)	36(1)	40(1)	10(1)	7(1)	3(1)
Pb(4)	34(1)	36(1)	38(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
Pb(5)	24(1)	31(1)	37(1)	2(1)	2(1)	3(1)
Pb(6)	25(1)	25(1)	48(1)	7(1)	2(1)	1(1)
Pb(7)	21(1)	27(1)	46(1)	1(1)	6(1)	0(1)
P(1)	25(2)	30(1)	40(2)	5(1)	2(1)	-2(1)
P(2)	25(2)	36(2)	38(2)	5(1)	2(1)	2(1)
P(3)	28(2)	36(2)	41(2)	3(1)	6(1)	7(1)
P(4)	22(2)	24(1)	39(2)	2(1)	3(1)	-1(1)
P(5)	20(1)	30(1)	34(1)	7(1)	5(1)	2(1)
P(6)	24(2)	24(1)	36(1)	4(1)	3(1)	3(1)
P(7)	26(2)	31(1)	39(2)	8(1)	6(1)	1(1)
C(1)	31(7)	31(6)	59(8)	-1(5)	9(6)	-3(5)
C(2)	40(8)	66(9)	76(10)	-9(8)	4(7)	-12(7)
C(3)	48(9)	35(7)	128(14)	18(8)	3(9)	-10(6)
C(4)	34(7)	41(7)	78(9)	10(7)	-3(7)	-9(6)
C(5)	24(7)	61(8)	47(7)	6(6)	-8(5)	13(6)
C(6)	88(12)	95(12)	60(9)	-14(8)	-41(8)	56(10)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(7)	76(11)	75(10)	74(10)	19(8)	-37(8)	19(8)
C(8)	37(9)	132(14)	62(9)	16(9)	1(7)	6(8)
C(9)	57(9)	27(6)	57(8)	-6(6)	6(6)	8(6)
C(10)	68(10)	67(9)	53(8)	-22(7)	10(7)	2(7)
C(11)	26(7)	90(10)	53(8)	-6(7)	8(6)	18(7)
C(12)	136(15)	54(9)	106(13)	35(9)	66(12)	53(10)
C(13)	22(6)	26(5)	50(7)	7(5)	4(5)	3(4)
C(14)	25(6)	35(6)	56(7)	-3(5)	1(5)	1(5)
C(15)	26(6)	38(6)	53(7)	1(5)	-3(5)	-6(5)
C(16)	28(6)	31(6)	50(7)	2(5)	2(5)	-16(5)
C(17)	25(6)	39(6)	34(6)	10(5)	3(5)	3(5)
C(18)	20(6)	43(6)	44(7)	6(5)	-6(5)	0(5)
C(19)	22(6)	51(7)	49(7)	18(6)	6(5)	12(5)
C(20)	29(6)	50(7)	42(7)	14(5)	2(5)	-2(5)
C(21)	19(6)	36(6)	46(7)	6(5)	-3(5)	9(5)
C(22)	37(7)	31(6)	56(7)	1(5)	1(6)	14(5)
C(23)	41(7)	35(6)	41(6)	1(5)	9(5)	8(5)
C(24)	28(6)	25(5)	47(7)	-1(5)	7(5)	3(5)
C(25)	25(6)	45(7)	45(7)	17(5)	9(5)	7(5)
C(26)	59(9)	63(8)	47(7)	8(6)	19(6)	24(7)
C(27)	45(8)	61(8)	45(7)	13(6)	3(6)	-24(6)
C(28)	39(7)	66(8)	39(7)	18(6)	0(5)	8(6)
C(1L)	100(30)	130(40)	34(18)	-40(20)	-4(19)	40(30)
C(2L)	190(30)	140(20)	93(17)	-54(16)	3(18)	80(20)
C(3L)	70(30)	170(50)	270(80)	-200(60)	-30(40)	40(30)
C(4L)	130(20)	91(15)	57(11)	-28(10)	-25(13)	49(14)
C(5L)	190(60)	100(30)	40(20)	-30(20)	60(20)	60(40)

5.5 $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$ (5)

5 kristallisiert aus Diethylether bei -28°C in Form von roten quaderförmigen Kristallen.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Sn}_{10}$
Molekulargewicht [g/mol]	1539.43
Kristalldimensionen [mm]	$0.11 \times 0.08 \times 0.08$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
Zelldimensionen	$a = 19.0905(1) \text{ \AA}$ $V = 6957.48(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.130
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	57.835
Messbereich \varTheta [°]	3.27 - 66.53
Gemessene Reflexe	6036
Unabhängige Reflexe	1677 ($R_{\text{int}} = 0.0290$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1610
Parameter	99
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0989 / 0.2479
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.1007 / 0.2502
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	4.251; -3.405

Tabelle 16: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	4815(1)	1613(1)	2342(1)	59(1)
Sn(2)	5000	0	4048(1)	119(2)
Sn(3)	3858(2)	1134(2)	1327(2)	96(1)
P(1)	4260(3)	697(3)	3176(3)	33(1)
C(1)	3686(12)	1256(10)	3769(12)	36(6)
C(2)	4179(16)	1734(19)	4247(19)	79(13)
C(3)	3275(16)	792(14)	4269(16)	58(9)
C(4)	3150(14)	1707(16)	3283(16)	61(9)
Sn(4)	5000	6601(1)	5000	75(1)
Sn(5)	6149(2)	6149(2)	3851(2)	93(1)
P(2)	4293(3)	5707(3)	4293(3)	30(1)
C(5)	3759(12)	6241(12)	3759(12)	36(6)
C(6)	3283(16)	5814(15)	3282(19)	67(10)

Tabelle 17: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **5**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	58(1)	37(1)	82(1)	-1(1)	29(1)	-1(1)
Sn(2)	134(3)	200(5)	22(1)	0	0	114(3)
Sn(3)	102(2)	89(2)	96(2)	11(2)	-29(2)	3(2)
P(1)	31(2)	37(3)	31(2)	-9(2)	2(2)	1(2)
C(1)	41(10)	19(9)	49(11)	-20(9)	15(10)	8(8)
C(2)	48(15)	100(30)	90(20)	-60(20)	1(15)	12(16)
C(3)	69(18)	44(13)	62(15)	-18(12)	12(15)	14(13)
C(4)	46(13)	72(18)	64(16)	17(15)	7(13)	20(13)
Sn(4)	111(2)	25(1)	90(2)	0	-67(2)	0
Sn(5)	93(2)	93(2)	93(2)	16(1)	16(1)	-16(1)
P(2)	30(2)	30(2)	30(2)	0(2)	0(2)	0(2)
C(5)	41(10)	19(9)	49(11)	-20(9)	15(10)	8(8)
C(6)	55(16)	57(16)	90(20)	-2(16)	-21(16)	-32(14)

5.6 $[\text{Ge}_8(t\text{BuP})_4\text{Br}_6]$ (7)

7 kristallisiert aus Toluol bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von hellgelben stäbchenförmigen Kristallen.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_8\text{P}_4\text{Br}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	1412.61
Kristalldimensionen [mm]	$0.25 \times 0.04 \times 0.02$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Zelldimensionen	$a = 16.9638(2)\text{ \AA}$ $b = 13.8428(1)\text{ \AA}$ $c = 16.3948(2)\text{ \AA}$ $V = 3849.93(7)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.130
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.437
Messbereich \varTheta [°]	4.12 - 62.19
Gemessene Reflexe	10878
Unabhängige Reflexe	3000 ($R_{\text{int}} = 0.0453$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2471
Parameter	160
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0416 / 0.1059
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0522 / 0.1122
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.200; -0.701

Tabelle 18: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **7**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Br(1)	5779(1)	-1548(1)	1607(1)	39(1)
Br(2)	6725(1)	-1143(1)	3869(1)	43(1)
Br(3)	7410(1)	1285(1)	4491(1)	46(1)
Ge(1)	6054(1)	2577(1)	2419(1)	28(1)
Ge(2)	4961(1)	923(1)	630(1)	29(1)
Ge(3)	5418(1)	46(1)	1873(1)	27(1)
Ge(4)	6374(1)	492(1)	3835(1)	29(1)
P(1)	4925(1)	2313(1)	1524(1)	26(1)
P(2)	6464(1)	932(1)	2442(1)	26(1)
C(1)	4896(4)	3396(5)	829(4)	32(2)
C(2)	4900(5)	4328(5)	1341(5)	36(2)
C(3)	4158(4)	3355(5)	308(5)	38(2)
C(4)	5635(5)	3362(5)	294(5)	39(2)
C(5)	7437(4)	813(5)	1895(5)	36(2)
C(6)	8039(5)	1445(7)	2305(7)	65(4)
C(7)	7289(6)	1103(10)	1020(6)	83(5)
C(8)	7712(5)	-233(6)	1910(7)	64(4)

Tabelle 19: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 7.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	47(1)	29(1)	42(1)	-4(1)	-4(1)	8(1)
Br(2)	57(1)	33(1)	39(1)	4(1)	-2(1)	9(1)
Br(3)	35(1)	56(1)	48(1)	-1(1)	-12(1)	-10(1)
Ge(1)	25(1)	26(1)	33(1)	2(1)	1(1)	0(1)
Ge(2)	31(1)	30(1)	27(1)	0(1)	0(1)	2(1)
Ge(3)	27(1)	26(1)	28(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
Ge(4)	28(1)	30(1)	30(1)	2(1)	-3(1)	0(1)
P(1)	25(1)	26(1)	28(1)	1(1)	1(1)	1(1)
P(2)	22(1)	28(1)	29(1)	1(1)	0(1)	3(1)
C(1)	30(4)	34(4)	32(4)	8(3)	-4(3)	1(3)
C(2)	42(4)	24(3)	42(4)	4(3)	-9(3)	-1(3)
C(3)	39(4)	37(4)	38(4)	5(3)	-10(3)	4(3)
C(4)	42(4)	37(4)	39(4)	13(3)	11(4)	2(3)
C(5)	23(3)	39(4)	46(4)	1(3)	9(3)	3(3)
C(6)	26(4)	71(6)	99(8)	-25(5)	24(5)	-10(4)
C(7)	40(5)	161(12)	48(6)	31(6)	24(4)	34(6)
C(8)	37(5)	45(5)	109(9)	-7(5)	23(5)	5(4)

5.7 $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$

8 kristallisiert aus Diethylether bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von roten Stäbchen. Die Verbindung enthält ein fehlgeordnetes Toluol je Formeleinheit ($[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$).

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{Sn}_{10}\text{P}_7\text{Cl}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$
Molekulargewicht [g/mol]	2037.61
Kristalldimensionen [mm]	$0.48 \times 0.18 \times 0.09$
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 12.0893(3)\text{ \AA}$ $b = 14.9412(3)\text{ \AA}$ $c = 18.5068(5)\text{ \AA}$ $\alpha = 96.124(2)^\circ$ $\beta = 103.062(2)^\circ$ $\gamma = 94.155(2)^\circ$ $V = 3221.65(14)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.130
$\mu(\text{Cu-K}_\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.101
Messbereich \varTheta [°]	2.99 - 65.06
Gemessene Reflexe	24948
Unabhängige Reflexe	10828 ($R_{\text{int}} = 0.0468$)
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9476
Parameter	550
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0510 / 0.1411
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0576 / 0.1475
Max. und min. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	2.609; -1.846

Tabelle 20: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **8**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Sn(1)	8345(1)	4175(1)	4122(1)	33(1)
Sn(2)	7187(1)	3517(1)	1542(1)	35(1)
Sn(3)	5009(1)	3542(1)	2724(1)	31(1)
Sn(4)	4899(1)	2441(1)	3902(1)	32(1)
Sn(5)	8711(1)	1942(1)	4807(1)	31(1)
Sn(6)	7684(1)	2050(1)	2408(1)	26(1)
Sn(7)	6039(1)	1257(1)	3077(1)	25(1)
Sn(8)	8990(1)	-272(1)	3160(1)	40(1)
Sn(9)	6325(1)	-435(1)	1114(1)	31(1)
Sn(10)	3825(1)	1296(1)	1044(1)	29(1)
Cl(1)	3669(2)	4669(2)	2621(1)	49(1)
Cl(2)	6023(2)	983(1)	450(1)	36(1)
Cl(3)	2875(2)	1868(2)	2080(1)	42(1)
Cl(4)	7582(2)	-1589(2)	2573(2)	55(1)
P(1)	7005(2)	4378(1)	2845(1)	34(1)
P(2)	7023(2)	3016(1)	4597(1)	32(1)
P(3)	9053(2)	2685(1)	3653(1)	27(1)
P(4)	7593(2)	531(1)	3913(1)	29(1)
P(5)	5025(2)	2901(1)	1394(1)	29(1)
P(6)	8207(2)	508(1)	1965(1)	31(1)
P(7)	4985(2)	243(1)	1924(1)	25(1)
C(1)	7120(9)	5661(6)	2889(7)	50(3)
C(2)	8391(10)	5988(7)	2972(8)	67(4)
C(3)	6692(11)	6062(7)	3562(8)	68(4)
C(4)	6399(11)	5939(6)	2174(7)	57(4)
C(5)	6912(8)	3608(7)	5536(6)	42(3)
C(6)	6353(10)	2944(8)	5950(6)	52(3)
C(7)	8102(9)	3955(7)	6035(6)	48(3)
C(8)	6188(9)	4391(8)	5371(6)	52(3)
C(9)	10591(7)	2914(6)	3612(5)	31(2)
C(10)	11284(7)	3334(7)	4404(6)	45(3)
C(11)	10653(9)	3566(8)	3046(7)	53(3)
C(12)	11021(7)	2019(6)	3388(5)	38(3)
C(13)	7147(8)	-221(6)	4563(5)	42(3)
C(14)	6255(9)	-998(7)	4149(7)	51(3)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i> bzw. <i>U_{iso}</i>
C(15)	6643(14)	322(9)	5119(7)	75(5)
C(16)	8194(12)	-604(10)	4994(9)	84(5)
C(17)	4139(8)	3510(6)	631(5)	38(3)
C(18)	4503(11)	4513(7)	776(6)	56(3)
C(19)	2876(8)	3349(7)	630(6)	50(3)
C(20)	4379(10)	3105(6)	-110(5)	45(3)
C(21)	9270(8)	481(9)	1340(6)	52(4)
C(22)	8779(12)	-73(14)	630(9)	94(4)
C(23)	10388(11)	216(14)	1751(9)	94(4)
C(24)	9554(12)	1469(13)	1198(10)	94(4)
C(25)	3911(7)	-681(6)	2063(5)	35(3)
C(26)	2934(8)	-857(6)	1356(5)	39(3)
C(27)	3423(8)	-357(7)	2751(5)	44(3)
C(28)	4477(8)	-1543(6)	2179(6)	42(3)
C(1TB)	9267(16)	2764(11)	7926(7)	91(16)
C(2TB)	10081(13)	2412(10)	8447(11)	85(15)
C(3TB)	10024(11)	2489(9)	9193(9)	56(7)
C(4TB)	9152(13)	2919(9)	9417(6)	56(7)
C(5TB)	8338(10)	3271(9)	8895(8)	52(5)
C(6TB)	8396(12)	3194(10)	8149(7)	49(7)
C(7TB)	7422(18)	3634(16)	9156(14)	59(8)
C(7TA)	9730(14)	5534(14)	8806(9)	34(5)
C(1TA)	9165(15)	3154(12)	7735(11)	66(10)
C(2TA)	10148(18)	2772(10)	8049(14)	220(40)
C(3TA)	10990(14)	3276(12)	8611(12)	73(11)
C(4TA)	10850(12)	4162(11)	8861(8)	59(9)
C(5TA)	9866(13)	4544(8)	8547(9)	52(5)
C(6TA)	9024(11)	4040(12)	7984(9)	56(8)

Tabelle 21: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in **8**.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	30(1)	21(1)	40(1)	-3(1)	-4(1)	2(1)
Sn(2)	36(1)	27(1)	41(1)	10(1)	4(1)	-3(1)
Sn(3)	29(1)	27(1)	32(1)	-3(1)	-1(1)	9(1)
Sn(4)	25(1)	38(1)	32(1)	-3(1)	4(1)	5(1)
Sn(5)	28(1)	26(1)	33(1)	2(1)	-4(1)	2(1)
Sn(6)	21(1)	19(1)	34(1)	1(1)	0(1)	0(1)
Sn(7)	21(1)	22(1)	29(1)	0(1)	0(1)	2(1)
Sn(8)	31(1)	28(1)	53(1)	1(1)	-4(1)	11(1)
Sn(9)	26(1)	24(1)	38(1)	-7(1)	6(1)	0(1)
Sn(10)	24(1)	29(1)	30(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Cl(1)	48(1)	45(1)	49(1)	-6(1)	-2(1)	27(1)
Cl(2)	40(1)	34(1)	34(1)	0(1)	12(1)	-2(1)
Cl(3)	26(1)	52(1)	48(1)	-4(1)	10(1)	4(1)
Cl(4)	61(1)	23(1)	73(2)	-3(1)	7(1)	2(1)
P(1)	35(1)	18(1)	41(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
P(2)	29(1)	28(1)	32(1)	-4(1)	-1(1)	3(1)
P(3)	20(1)	22(1)	33(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
P(4)	28(1)	21(1)	33(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
P(5)	30(1)	21(1)	31(1)	1(1)	-1(1)	4(1)
P(6)	21(1)	27(1)	42(1)	-4(1)	6(1)	4(1)
P(7)	21(1)	23(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(1)	52(6)	19(4)	68(7)	7(4)	-12(5)	4(4)
C(2)	53(6)	29(5)	102(1)	25(6)	-20(6)	-16(5)
C(3)	76(8)	31(5)	77(9)	-16(5)	-22(6)	27(5)
C(4)	74(7)	23(5)	62(7)	11(5)	-13(6)	2(5)
C(5)	44(5)	41(5)	34(5)	-9(4)	3(4)	8(4)
C(6)	59(6)	63(7)	28(5)	-3(5)	5(4)	4(5)
C(7)	47(6)	51(6)	36(6)	-10(4)	-1(4)	-2(5)
C(8)	51(6)	53(6)	45(6)	-10(5)	-1(5)	18(5)
C(9)	27(4)	33(4)	27(4)	2(3)	-1(3)	-7(3)
C(10)	26(4)	51(6)	47(6)	-14(5)	-3(4)	-4(4)
C(11)	42(5)	52(6)	58(7)	25(5)	-5(5)	-17(5)
C(12)	30(4)	38(5)	41(5)	0(4)	4(4)	2(4)
C(13)	48(5)	36(5)	36(5)	14(4)	-3(4)	-8(4)
C(14)	57(6)	29(5)	63(7)	18(5)	6(5)	-12(4)

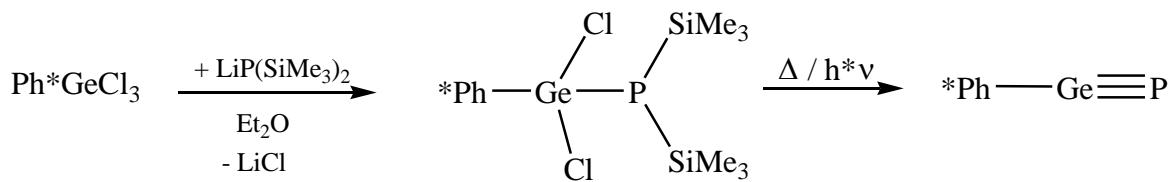
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(15)	108(11)	68(8)	48(7)	4(6)	31(7)	-31(8)
C(16)	68(8)	85(1)	87(1)	65(9)	-24(7)	-11(7)
C(17)	49(5)	29(4)	30(5)	6(4)	-8(4)	10(4)
C(18)	76(7)	38(5)	44(6)	8(5)	-12(5)	15(5)
C(19)	43(5)	49(6)	50(6)	15(5)	-12(4)	13(4)
C(20)	74(7)	37(5)	20(4)	9(4)	0(4)	6(5)
C(21)	26(4)	75(8)	52(7)	-11(5)	13(4)	2(4)
C(22)	47(4)	143(9)	88(7)	-27(6)	30(4)	-2(5)
C(23)	47(4)	143(9)	88(7)	-27(6)	30(4)	-2(5)
C(24)	47(4)	143(9)	88(7)	-27(6)	30(4)	-2(5)
C(25)	29(4)	39(5)	33(5)	3(4)	7(4)	-9(3)
C(26)	35(4)	37(5)	39(5)	-1(4)	8(4)	-17(4)
C(27)	34(5)	62(6)	34(5)	3(4)	11(4)	-13(4)
C(28)	47(5)	27(4)	48(6)	9(4)	3(4)	-10(4)
C(1TB)	170(40)	48(18)	55(18)	0(13)	50(20)	-50(20)
C(2TB)	59(15)	20(12)	170(40)	-29(16)	31(19)	8(10)
C(3TB)	55(12)	25(9)	71(16)	-13(9)	-13(11)	7(8)
C(4TB)	67(13)	38(11)	58(14)	9(9)	8(11)	-7(10)
C(5TB)	53(8)	50(8)	54(9)	21(7)	11(7)	-1(7)
C(6TB)	59(12)	54(12)	30(10)	6(9)	6(9)	-3(10)
C(7TB)	42(11)	68(14)	66(15)	-23(11)	32(11)	-21(10)
C(7TA)	23(8)	62(12)	19(8)	15(8)	7(6)	-11(8)
C(1TA)	47(14)	70(20)	68(19)	-16(16)	8(13)	-20(13)
C(2TA)	110(40)	23(17)	470(12)	40(40)	-70(50)	0(20)
C(3TA)	73(18)	80(20)	70(20)	19(16)	17(15)	14(15)
C(4TA)	50(13)	74(17)	52(14)	32(13)	-1(10)	13(11)
C(5TA)	53(8)	50(8)	54(9)	21(7)	11(7)	-1(7)
C(6TA)	61(14)	55(14)	48(14)	10(11)	-1(11)	18(11)

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Chemie der Verbindungen mit Elementen der Gruppe 14 und Phosphor hinsichtlich der folgenden drei Aspekte untersucht: i) Kinetische Stabilisierung von Germanium-Phosphor-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl durch Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden; ii) Darstellung von Käfigverbindungen, aufgebaut aus Hauptgruppenelementen, mit neuen strukturellen Motiven mit dem Element der Gruppe 14 in einer formalen Oxidationsstufe; iii) Synthese von neuartigen 14/15-Käfigverbindungen bei denen das Element der 14. Gruppe in verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegt.

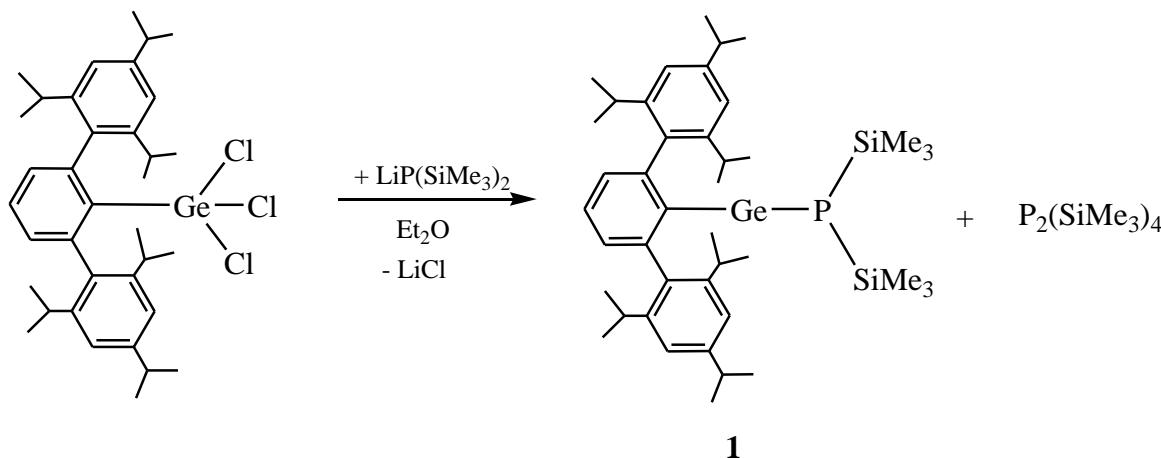
6.1 Kinetisch stabilisierte Germanium-Phosphor-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl

Da die sterisch anspruchsvolle Terphenylgruppe das Germaniumatom auf der einen Seite abschirmt, kann die Reaktivität gegenüber Phosphorverbindungen an den übrigen Koordinationsstellen untersucht werden. Es wurde versucht, die Terphenyl-Germanium-Phosphanid-Verbindung $\text{Ph}^*\text{GeCl}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ darzustellen, die eine optimale Vorstufe für die Synthese einer Verbindung mit $\text{Ge}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ darstellen sollte (siehe Schema 9).



Schema 9: Synthesestrategie zur Darstellung $\text{Ge}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$.

Bei der Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgte jedoch eine Reduktion unter Bildung von $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) (Schema 10). Als weiteres Produkt dieser Reaktion konnte die Bildung von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ nachgewiesen werden. Verbindung **1** wurde ebenfalls bei der Reaktion der zweiwertigen Verbindung Ph^*GeCl mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ erhalten. Bei Verwendung der Verbindung LiPH_2 als Alkalimetallphosphidan fand ebenfalls eine Reduktion des Germaniums statt, was in der Darstellung von Verbindung Ph^*GePH_2 resultierte.



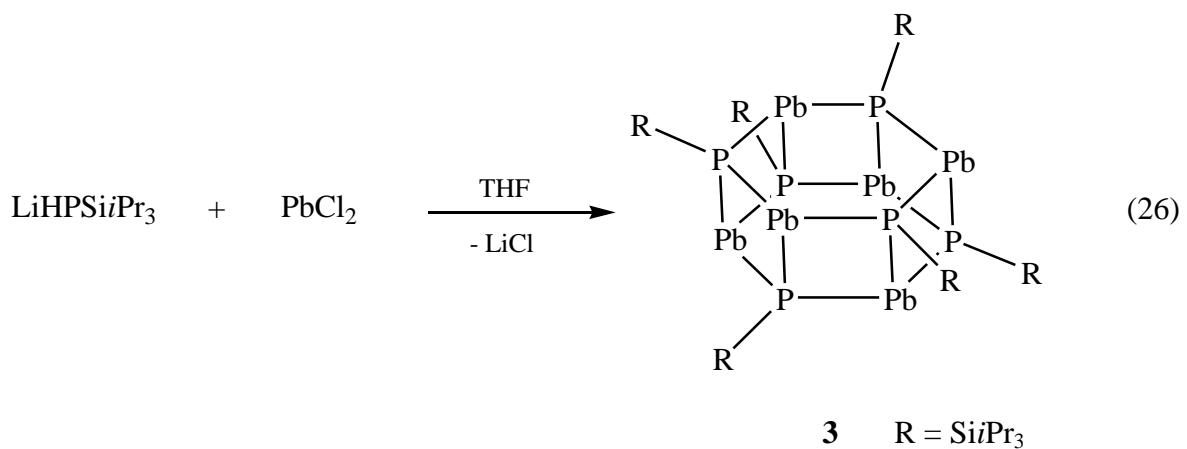
Schema 10: Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$.

Ein interessanter Ansatz für weitere Untersuchungen wäre die Synthese von Germanium-Phosphanid-Verbindungen, in denen nicht nur das Germanium-, sondern auch das Phosphoratom durch die Terphenylgruppe Ph^* sterisch geschützt wird. Um die stattfindende Reduktion bei der Reaktion von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ zu vermeiden, könnte aufgrund des geringeren Reduktionspotentials für Silizium die Verbindung Ph^*SiCl_3 als interessante Ausgangsverbindung für Silizium-Phosphor-Chemie dienen.

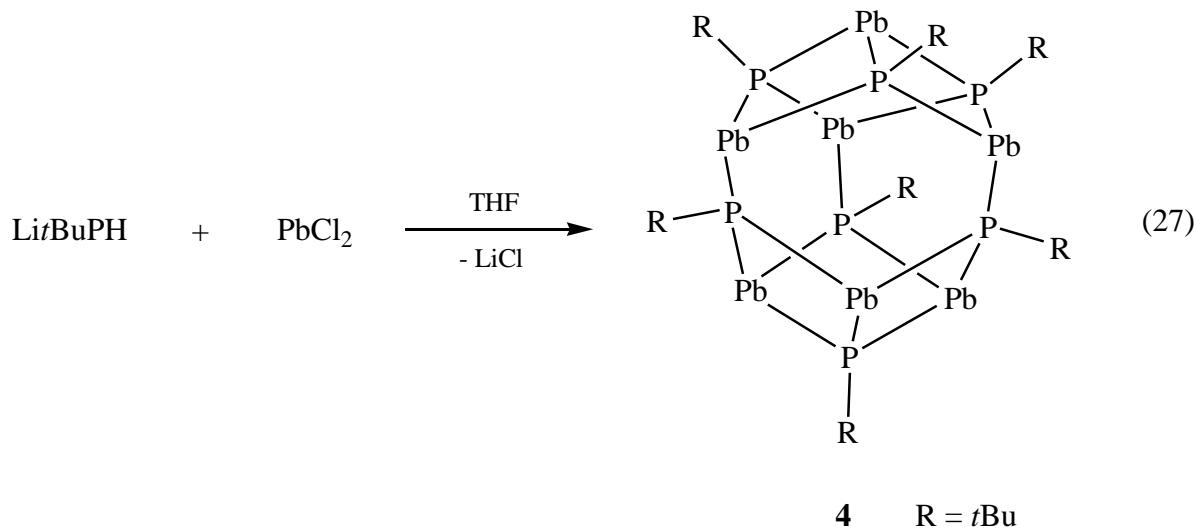
Obwohl die Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt wurden, die Verbindung $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ als erste Verbindung mit einer $\text{Ge}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung darzustellen, konnte keine Syntheseroute für $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ in dieser Arbeit entwickelt werden. Jedoch wurde ein Zugang zu Ge/P-Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl geschaffen, was einen ersten Schritt zu Verbindungen des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ darstellt.

6.2 14/15-Käfigverbindungen bei denen das Element der 14. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt

Im Rahmen dieser Arbeit sollten ferner Hauptgruppenelementkäfigverbindungen dargestellt werden, deren Grundgerüst aus den Elementen der 14. und 15. Gruppen aufgebaut wird. Bei der Reaktion von $\text{LiHPSi}_3\text{Pr}_3$ mit PbCl_2 wurde die Verbindung $[\text{Pb}_6(\text{PSi}_3\text{Pr}_3)_6]$ (**3**) in Form eines verzerrten hexagonalen Prismas erhalten (Gleichung 26). Dieses Strukturmotiv wurde auch schon in anderen 14/15-Verbindungen beobachtet und ist ebenfalls in manchen 13/15-Verbindungen zu finden. Verbindung **3** vervollständigt somit die Reihe der bereits in der Literatur bekannten hexameren Verbindungen $[\text{Ge}_6(\text{PSi}_3\text{Pr}_3)_6]$ (**D**) und $[\text{Sn}_6(\text{PSi}_3\text{Pr}_3)_6]$ (**O**). Verbindung **3** konnte vollständig strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden.

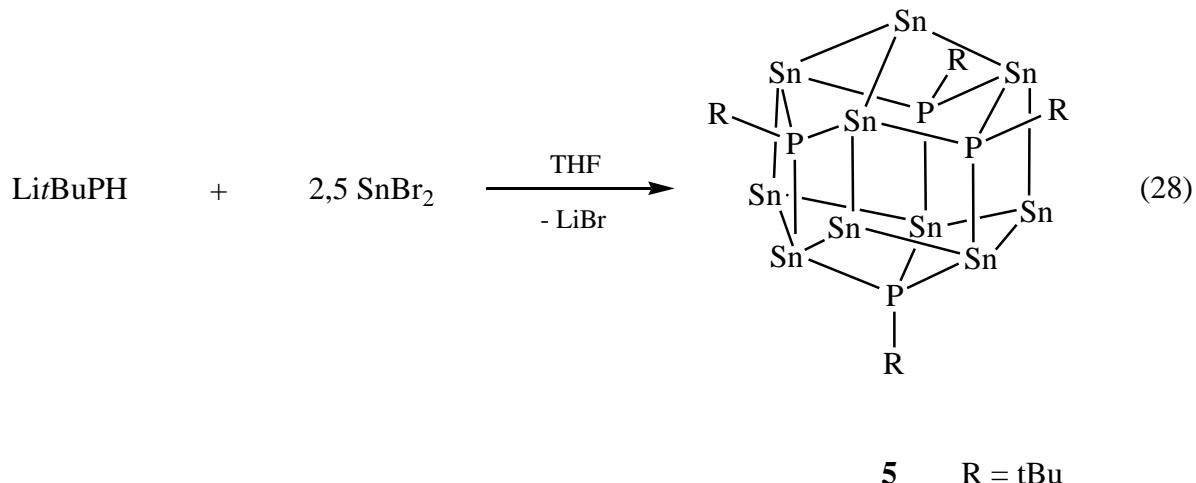


Um den Einfluss des organischen Rests auf die Ausbildung bestimmter Strukturmotive zu untersuchen, wurde die Pnikogenquelle verändert und die tert-Butylgruppe eingeführt. Als Ausgangsverbindung diente $\text{Li}^+ \text{Bu}^+ \text{PH}_3$, welches bei der Umsetzung mit PbCl_2 ebenfalls im Verhältnis 1:1 zur Verbindung $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$ (**4**) führt (Gleichung 27). Hier bildet sich nicht mehr wie erwartet eine hexamere Spezies, sondern die heptamere Blei-Phosphor-Verbindung **4**. Dieses Strukturmotiv wurde auch schon in anderen 14/15-Verbindungen beobachtet, in denen Zinn das Element der 14. Gruppe darstellt. Verbindung **4** konnte strukturell vollständig charakterisiert werden. Jedoch war es aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht möglich, spektroscopische Untersuchungen durchzuführen.

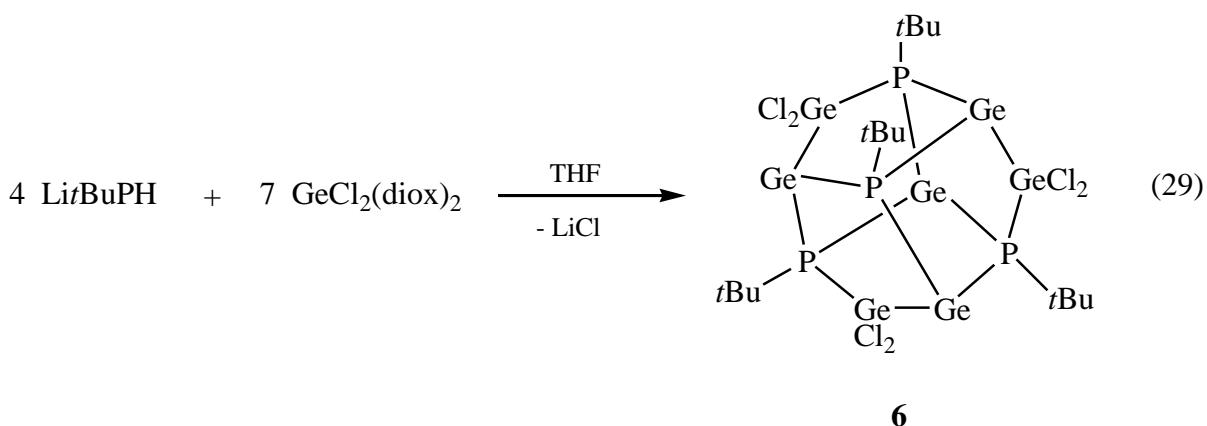


6.3 14/15-Käfigverbindungen mit dem Element der 14. Gruppe in verschiedenen formalen Oxidationsstufen

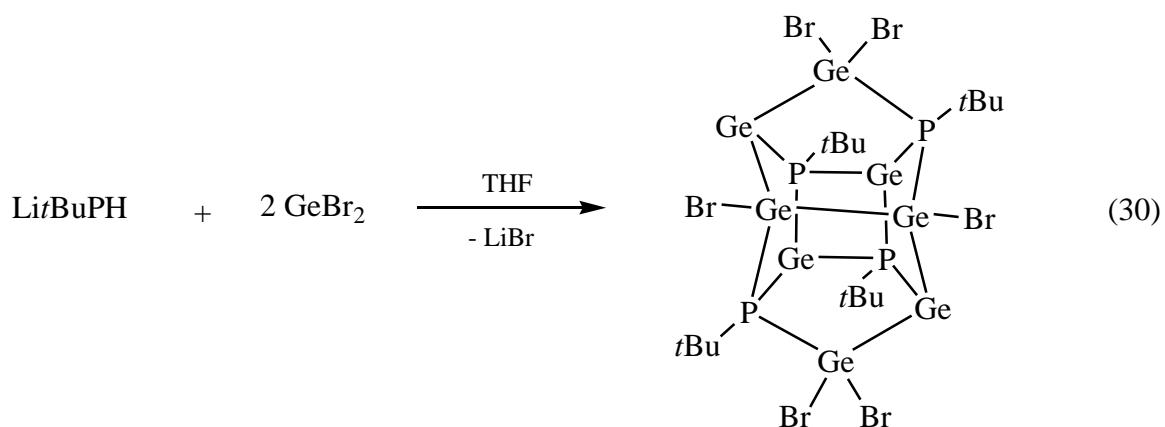
Ein anderes Reaktionsverhalten zeigt die Umsetzung von $\text{Li}^+ \text{Bu}_3\text{P}^-$ mit SnBr_2 . Hier kommt es zur Bildung der Verbindung $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$ (**5**), welche dasselbe Grundgerüst wie Verbindung **4** aufweist, jedoch mit dem Unterschied, dass hier das Verhältnis Zinn- zu Phosphoratomen 2.5:1 ist (Gleichung 28). Hier können nicht nur Sn–P-, sondern auch zwölf Sn–Sn-Bindungen beobachtet werden. Verbindung **5** konnte strukturell vollständig charakterisiert werden. Wegen der geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln konnte jedoch als spektroskopische Analysenmethode nur die ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie angewandt werden. Die Durchführung einer NBO-Analyse an der Modellverbindung $[\text{Sn}_{10}(\text{PMe})_4]$ hat ergeben, dass Zinn in **5** in den drei verschiedenen formalen Oxidationsstufen 0, +1 und +2 vorliegt.



Zur Synthese weiterer Verbindungen mit ungewöhnlichen Molekülstrukturen wurden die Reaktionen von $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$, GeBr_2 und SnCl_2 untersucht. Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte durch Reaktion von Ph^*GeCl ($\text{Ph}^* = -2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit $\text{Li}t\text{BuPH}$ die Ge/P-Käfigverbindung der Zusammensetzung $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$ (**6**) isoliert, jedoch aufgrund der geringen Ausbeute nicht vollständig charakterisiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgte die Darstellung durch die Reaktion von $\text{Li}t\text{BuPH}$ mit $\text{GeCl}_2(\text{diox})_2$, wodurch die Ausbeute erhöht und Verbindung **6** vollständig charakterisiert werden konnte (Gleichung 29). Verbindung **6** ist die erste bekannte 14/15-Verbindung bei der das Germaniumatom in drei verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegt, was auch durch DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte. Das Käfiggerüst besteht aus 7 Germaniumatomen und 4 Phosphoratomen. Dieses eher aus dem Bereich der homoatomaren Pnukogen-Käfige (z.B. P_{11}^{3-}) bekannte Strukturmotiv nennt man „Ufosan“.

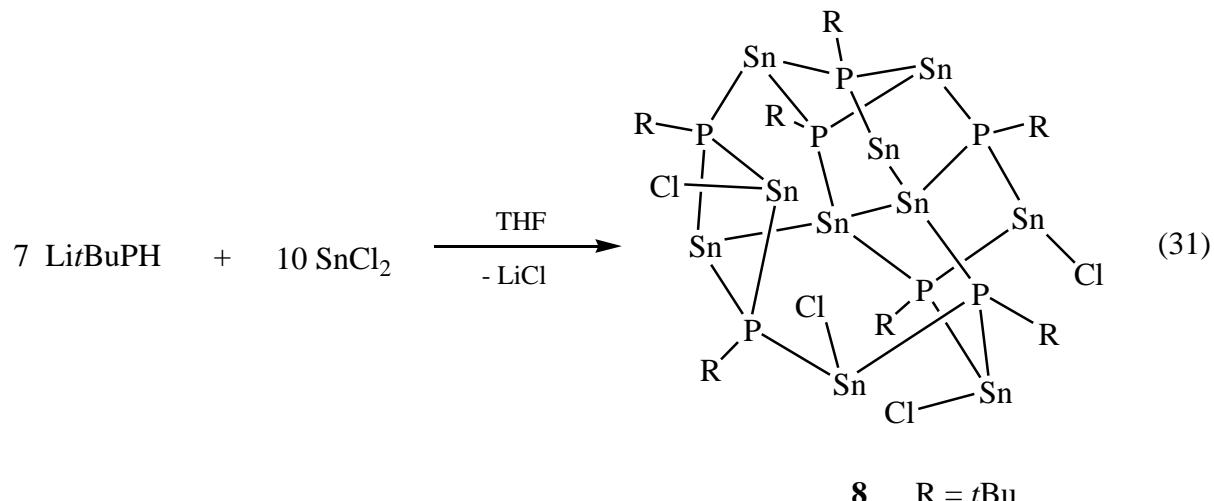


Bei der Reaktion von $\text{Li}^+\text{Bu}_3\text{PH}$ mit GeBr_2 in ähnlichem stöchiometrischem Verhältnis wird ebenfalls eine Verbindung mit Germanium-Phosphor-Grundgerüst erhalten, bei der das Element der 14. Gruppe in drei verschiedenen Wertigkeiten enthalten ist (Gleichung 30). Verbindung $[\text{Ge}_8(\text{Bu}_3\text{P})_4\text{Br}_6]$ (**7**) konnte strukturell vollständig charakterisiert werden. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln konnte jedoch zur spektroskopischen Analyse nur die Festkörpermethode ^{31}P -MAS-NMR angewandt werden.



7

Ein anderes Reaktionsverhalten zeigt sich bei der Umsetzung von $\text{Li}^+\text{Bu}_3\text{PH}$ mit SnCl_2 . Hier kommt es zur Bildung der gemischtvalenten Zinn-Phosphor-Verbindung $[\text{Sn}_{10}(\text{Bu}_3\text{P})_7\text{Cl}_4]$ (**8**), bei der die Zinnatome ebenfalls in drei verschiedenen formalen Oxidationsstufen vorliegen (Gleichung 31). Verbindung **8** konnte strukturell vollständig charakterisiert werden. Jedoch war es aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht möglich, spektroscopische Untersuchungen durchzuführen.



Abschließend bleibt noch festzustellen, dass durch Veränderung der Stöchiometrien bei allen Reaktionen zwischen Tetrelhalogeniden und Alkalimetallphosphaniden kein Einfluss auf die Gestalt der entsprechenden entstehenden Verbindungen genommen werden kann. Jedoch können bei Voreinstellung der im Produkt vorgegebenen Stöchiometrien die Ausbeuten maximiert werden. Die offensichtliche Schwerlöslichkeit der Produkte hat wohl großen Einfluss auf deren Entstehung.

7 Anhang

7.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Reaktionsmischungen ausgewählter Umsetzungen

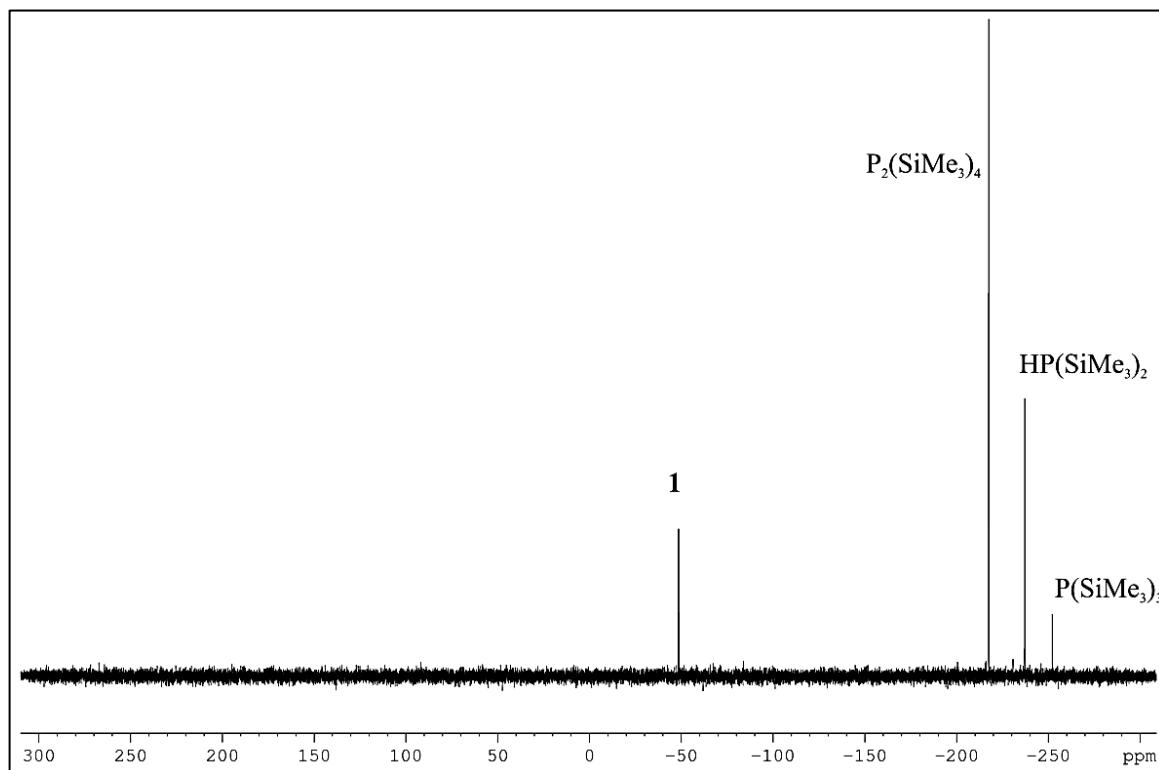


Abbildung A 1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **1** (C_6D_6 , 300K).

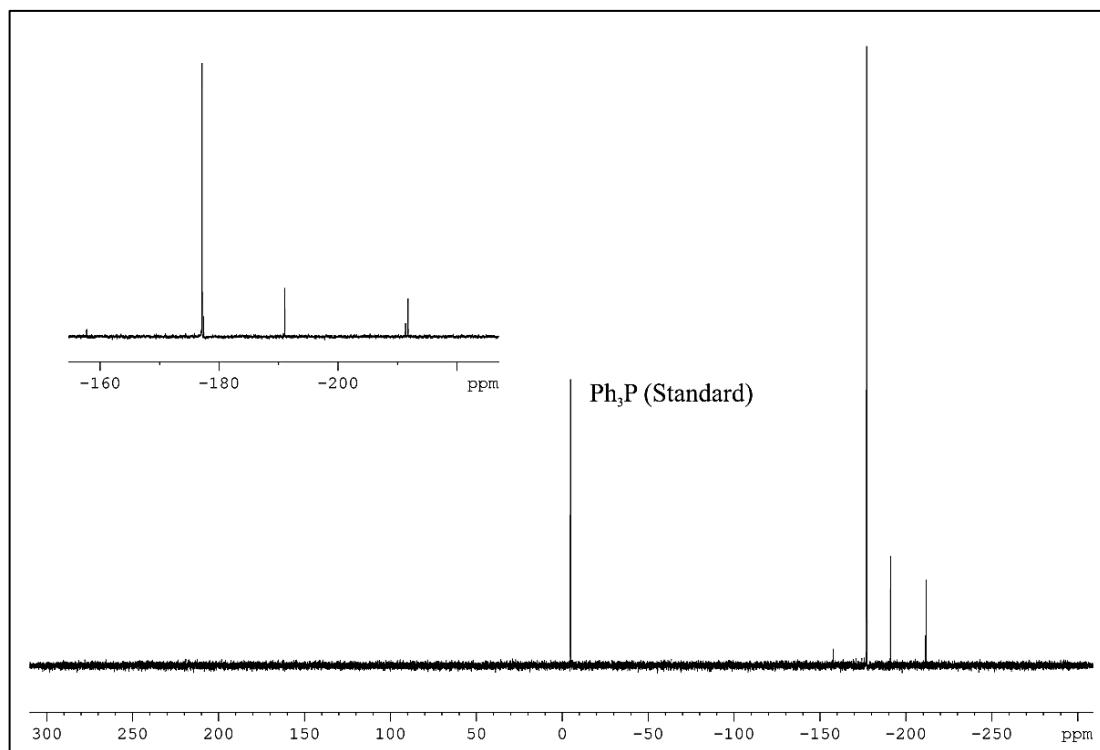


Abbildung A 2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **2** (C_6D_6 , 300K).

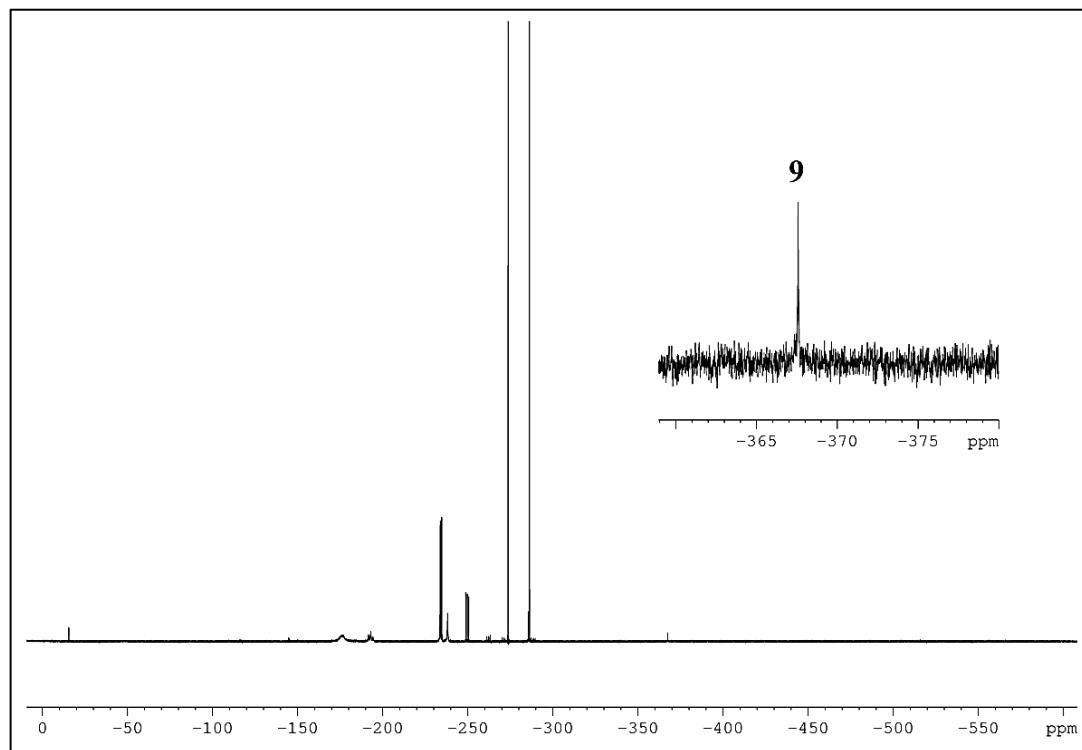


Abbildung A 3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **3** (C_6D_6 , 300K).

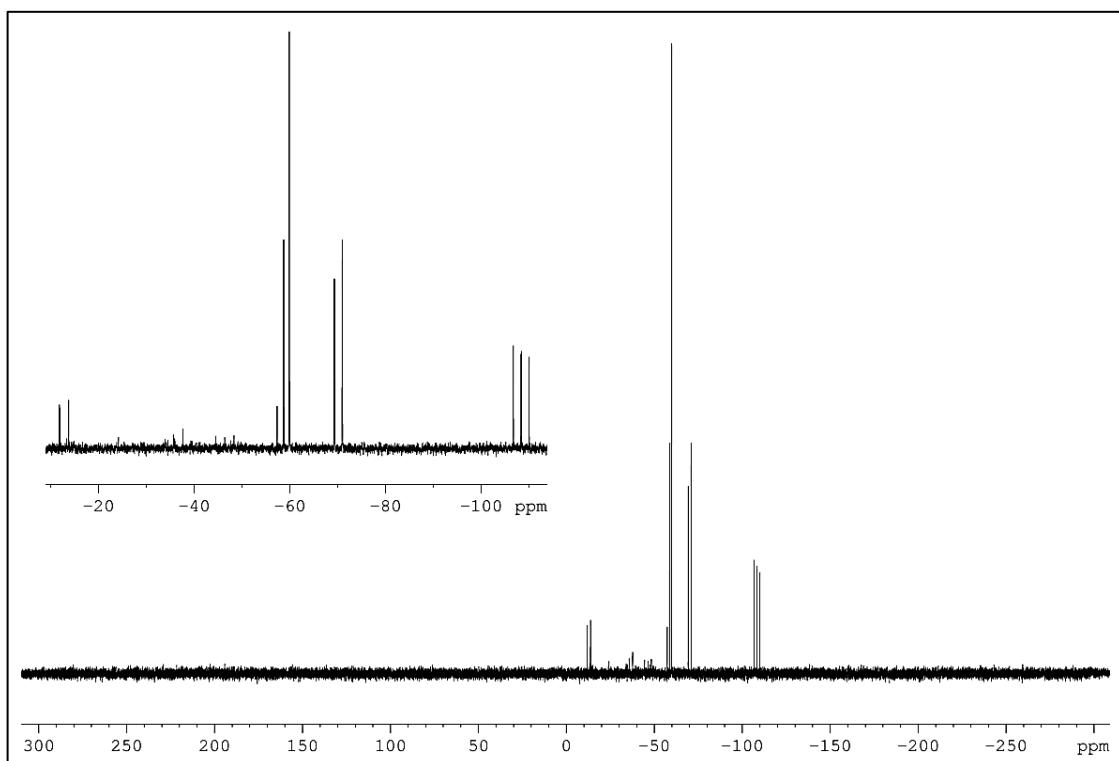


Abbildung A 4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **4** (C_6D_6 , 300K).

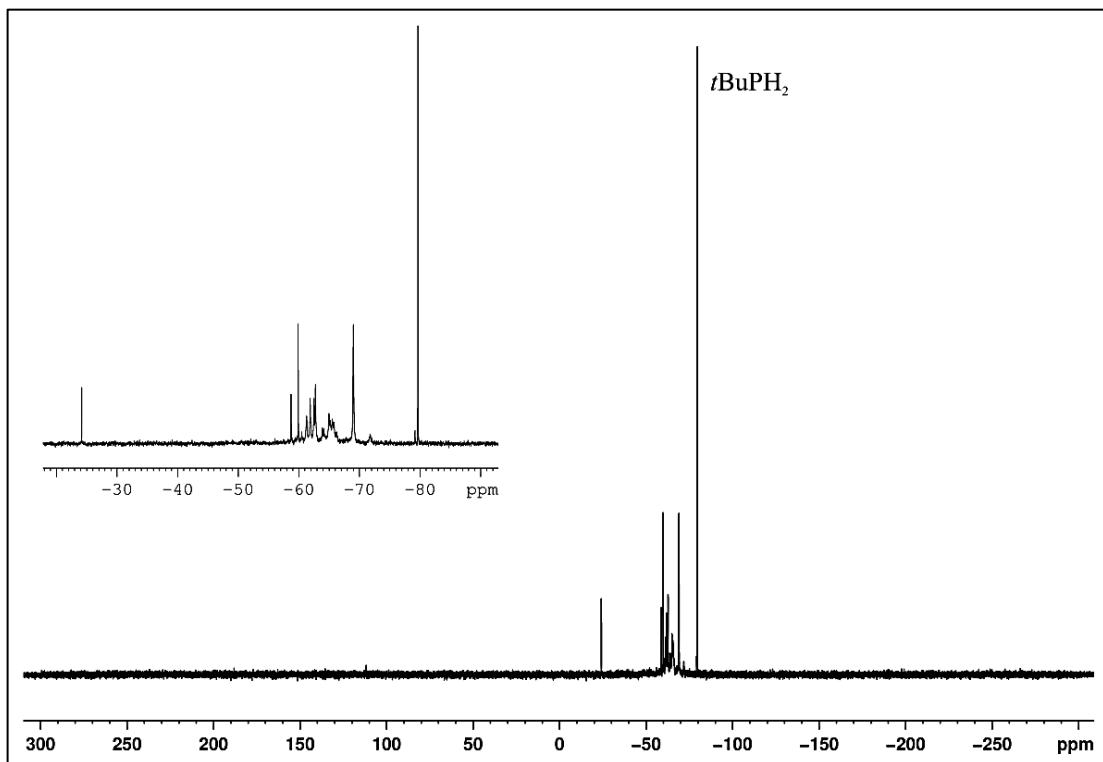


Abbildung A 5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **5** (C_6D_6 , 300K).

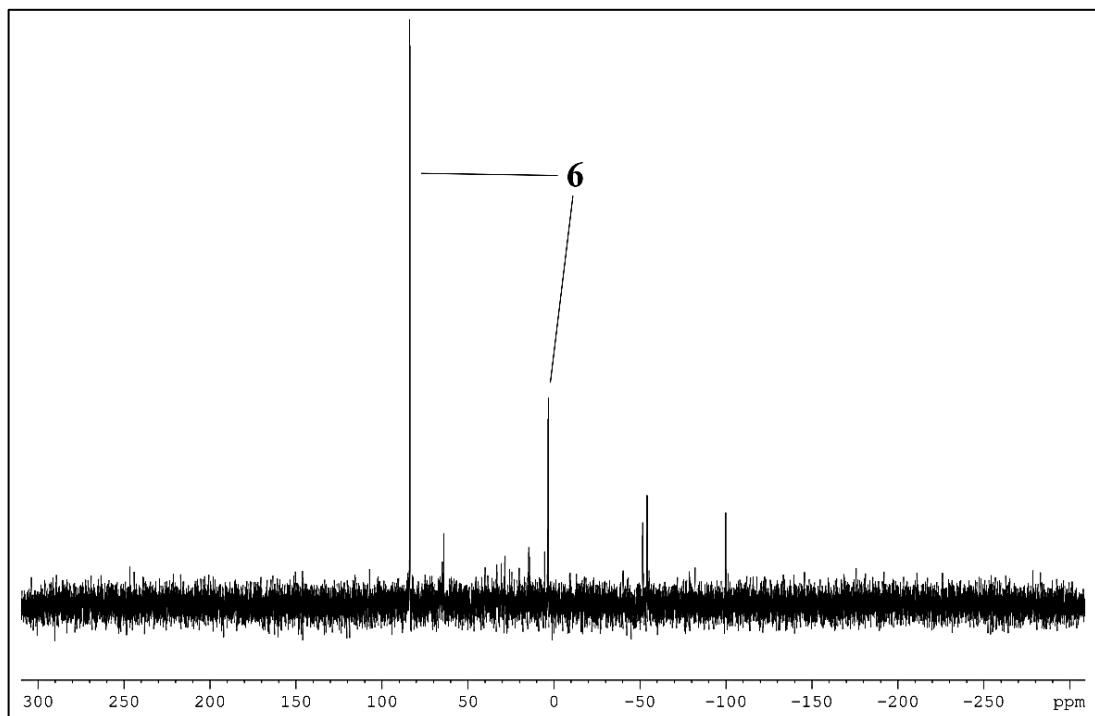


Abbildung A 6: ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **6** (C_6D_6 , 300K).

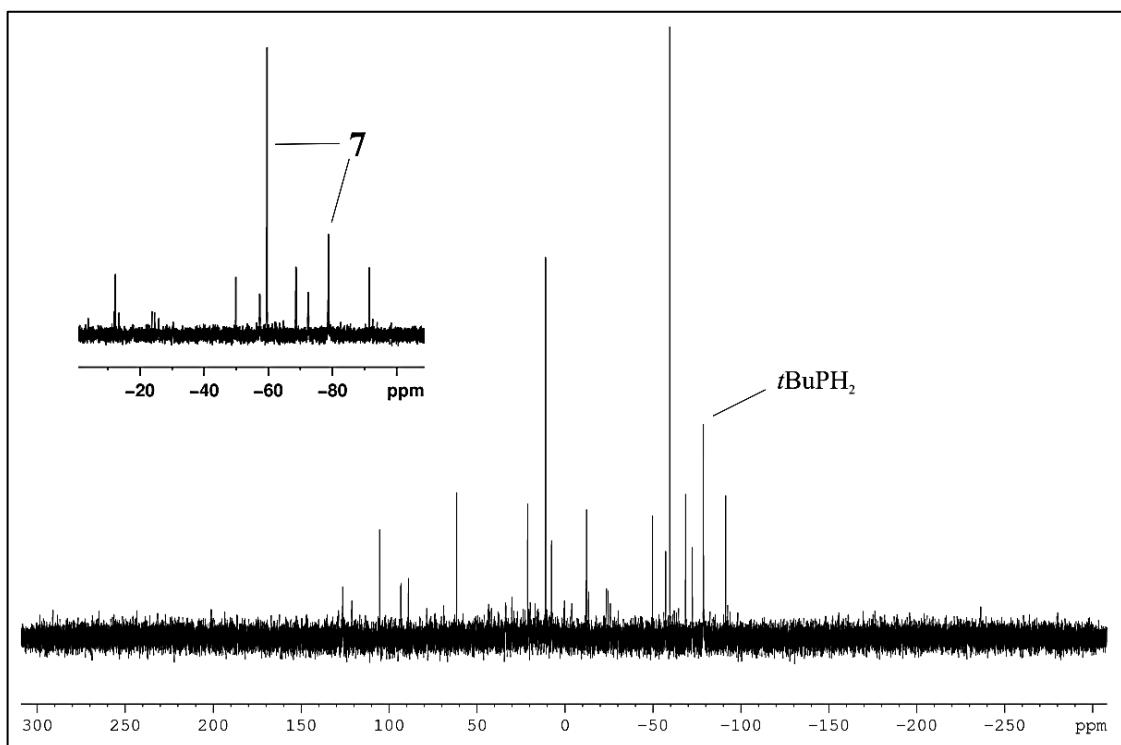


Abbildung A 7: ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **7** (C_6D_6 , 300K).

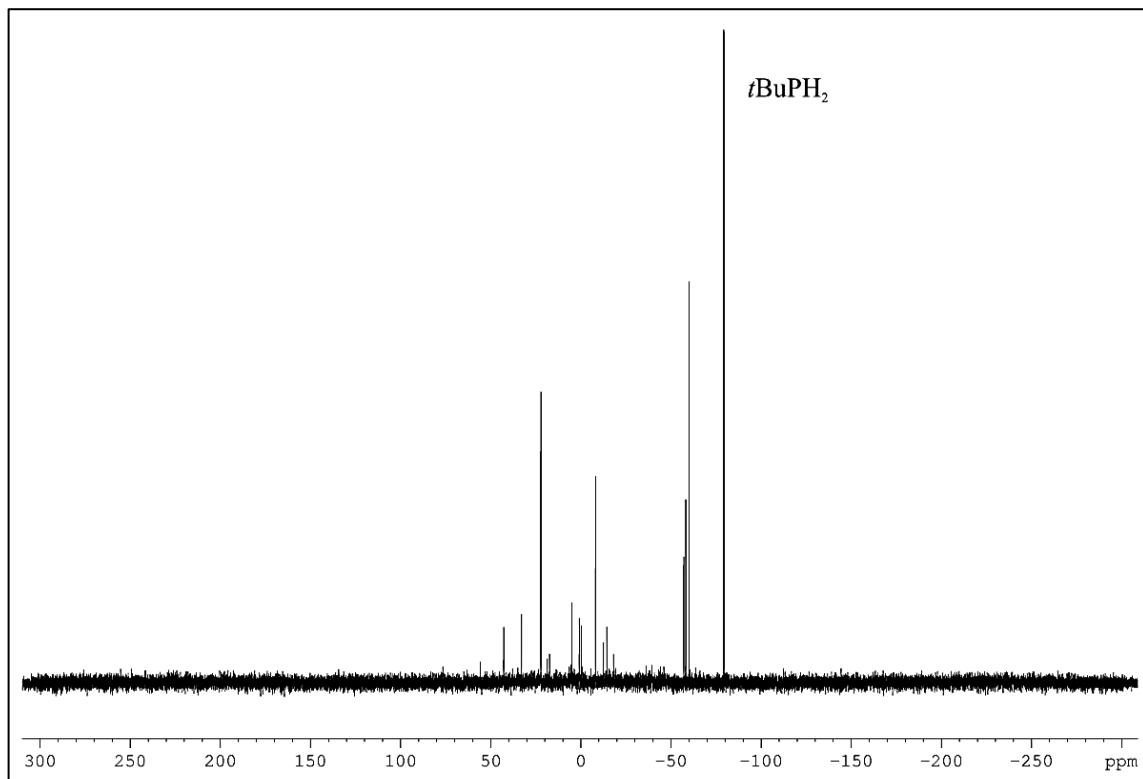


Abbildung A 8: ${}^3\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Darstellung von **8** (C_6D_6 , 300K).

7.2 Zusammenstellung von durchgeföhrten Umsetzungen zur Darstellung von Käfigverbindungen der Elemente der 14. Gruppe und Phosphor

Die in den nachstehenden Tabellen mit „V“ gekennzeichneten Umsetzungen wurden alle in THF durchgeföhr. Ein großer Teil der Reaktionen davon wurde ebenso in Toluol oder Diethylether durchgeföhr, was allerdings keine Verbesserung der Ergebnisse mit sich brachte.

Die mit „V“ gekennzeichneten Reaktionen fanden ebenso in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen statt. Diese reichten von 5 : 1, 2.5 : 1, 2 : 1, 1.5 : 1, 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5 bis 1 : 5 (Tetrelhalogenid : Phosphan). Es wurden, je nach der Einschätzung der aus den ersten durchgeföhrten Versuchen gewonnenen Eindrücke, verschieden viele Stöchiometrien in den Reaktionen untersucht, natürlich auch in Kombination mit oben erwähnten Lösungsmitteln.

	GeCl ₂ (diox) ₂	GeBr ₂	GeI ₂	SnF ₂	SnCl ₂	SnBr ₂
LitBuPH	6	7	V	V	8	5
LiCyPH	V	V	V	V	V	V
LiiPr ₃ SiPH		V	V			
LiiPrPH	V	V	V	V	V	V
LiPhPH	V	V	V	V	V	V
P ₂ (SiMe ₃) ₄	V	V			V	V
P(SiMe ₃) ₃	V	V			V	V
LisMesPH	V	V		V	V	V
LitBuAsH	V	V	V	V	V	V
LitBuNH	V	V	V	V	V	V
LiSiMe ₃ PH	V	V	V	V	V	V

Tabelle A1: Übersicht der durchgeföhrten Umsetzungen Teil 1.

	SnI ₂	PbF ₂	PbCl ₂	PbBr ₂	PbI ₂
LitBuPH	V	V	4	V	V
LiCyPH	V	V	V	v	V
LiiPr ₃ SiPH		V	3	V	V
LiiPrPH	V	V	V	V	V
LiPhPH	V	V	V	V	V
P ₂ (SiMe ₃) ₄			V		
P(SiMe ₃) ₃			V		
LisMesPH	V	V	V	V	V
LitBuAsH	V	V	V	V	V
LitBuNH	V	V	V	V	V
LiSiMe ₃ PH	V	V	v	V	V

Tabelle A2: Übersicht der durchgeführten Umsetzungen Teil 2.

7.3 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Soweit nicht gesondert angegeben, haben die im Text verwendeten allgemeinen Abkürzungen folgende Bedeutung:

Δ	Thermische Energie	
\AA	Angström [$1 \cdot 10^{-10}$ m]	
Ar	Arylgruppe	
<i>n</i> Bu, Bu	<i>n</i> -Butyl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	η^5 -C ₅ (CH ₃) ₅
Cy	Cyclohexyl	-C ₆ H ₁₁
δ	Chemical shift	
Diox	1,4-Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂
DME	1,2-Dimethoxyethan	H ₃ CO(CH ₂) ₂ OCH ₃
E	Hauptgruppenelement wie im Text beschrieben	
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie	
Et	Ethyl	-CH ₂ CH ₃
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrometrie	
Hz	Hertz	
<i>J</i>	Kopplungskonstante	
M	Metallatom	
Me	Methyl	-CH ₃
Mes	Mesityl, 2,4,6-trimethylphenyl	-2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
Mes*	Supermesityl, 2,4,6-tri- <i>tert</i> -Butylphenyl	-2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis	

NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
Ph*	2,6-Bis-(2,4,6-tri- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl	-2,6-Trip ₂ -C ₆ H ₃
ppm	parts per million	
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
R	Organische oder Siliziumorganische Gruppe	
RT	Raumtemperatur	
THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
TMEDA	Tetramethylethylendiamin	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂
PMDETA	Pentamethyldiethylentriamin	[Me ₂ NCH ₂ CH ₂] ₂ NMe
Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl	-2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂
X	Halogen	

7.4 Indizierung von NMR-Spektren

s Singulett

d Dublett

t Triplet

q Quartett

m Multiplett

br breit

7.5 Verzeichnis von nummerierten Verbindungen

1 $\text{Ph}^*\text{GeP}(\text{SiMe}_3)_2$

2 Ph^*GePH_2

3 $[\text{Pb}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$

4 $[\text{Pb}_7(t\text{BuP})_7]$

5 $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_4]$

6 $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$

7 $[\text{Ge}_8(t\text{BuP})_4\text{Br}_6]$

8 $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$

A $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GePH}]_2$

B $[\text{Mes}(t\text{Bu})\text{GeP}]_2$

C $[\text{R}_2\text{Ge}_6]\text{P}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)

D $[\text{Ge}_6(\text{PSi}i\text{Pr}_3)_6]$

E $[\text{Ge}_7(t\text{BuP})_4\text{Cl}_6]$

F $\text{Cl}_2\text{Ge}-\text{PPh}_3$

G $[\text{HC}(\text{PPh}_2)_2]_2\text{Ge}$

H $t\text{Bu}_2\text{PGeX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

-
- J** [Ge(*PiPr*₂)₂]₂
- K** [Li(THF)][Ge(*PtBu*₂)₃]
- L** Ge[P(*SiiPr*₃)(SiFTrip₂)]₂
- M** [Sn{P(SiMe₃)₂}₂]₂
- N** Sn[P(SiPh₃)₂]₂
- O** [Sn₆(PS*iPr*₃)₆]
- P** [Sn(PS*itBu*₃)]₄
- Q** [Sn₇(PS*iiPr*₃)₇]
- R** [Sn₈(PS*iiPr*₃)₆Cl₂]
- S** [(TMEDA)₂Li₂{Sn(μ -PMes)}₂(PMes)₂]
- T** [(PMDETA)₂Na₂{Sn(μ -PCy)}₃]
- U** PhAs=C(OSiMe₃)*tBu*
- V** *tBu*(Trip)Si=As(*SiiPr*₃)
- W** R₂Ge=PMes*
- X** Ph*Sn≡C(*SiiPr*₃)
- Y** Ph*E=PMes (E = As, Sb)
- Z** Verbindungen ArAs=PMe₃ (Ar = Ph[`], Ph*)

7.6 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Ausgewählte Beispiele für sterisch anspruchsvolle Arylgruppen: Mes, Trip und Mes*.....	12
Abbildung 2: Die drei gebräuchlichsten sterisch anspruchsvollen Terphenylliganden.....	17
Abbildung 3: Molekülstruktur von Ph*GeP(SiMe ₃) ₂ (1) im Kristall. Auf die Darstellung der <i>iso</i> -Propylgruppen und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	28
Abbildung 4: Molekülstruktur von [Pb ₆ (PSi ₂ Pr ₃) ₆] (3) im Kristall. Auf eine Darstellung der <i>iso</i> -Propylgruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	36
Abbildung 5: Darstellung Molekülstruktur von 3 im Kristall mit Blickrichtung lotrecht zu den P ₃ Pb ₃ -Sechsringen. Auf eine Darstellung der <i>iso</i> -Propylgruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	37
Abbildung 6: Molekülstruktur von [Pb ₇ (tBuP) ₇] (4) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	42
Abbildung 7: ³¹ P-MAS-NMR-Spektrum (300 K) von 5	46
Abbildung 8: Molekülstruktur von [Sn ₁₀ (tBuP) ₄] (5) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	48
Abbildung 9: Valenzstrichformel von Verbindung 5	50
Abbildung 10: ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum (C ₆ D ₆ , 300 K) von 6 aus der Reaktionslösung.	54
Abbildung 11: Molekülstruktur von [Ge ₇ (tBuP) ₄ Cl ₆] (6) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	56
Abbildung 12: Valenzstrichformel von Verbindung 6 mit dativen Bindungen.	57
Abbildung 13: LUMO-Ge–P–σ*-Orbitalkombination und HOMO-freie Elektronenpaar-Orbitalkombination von Ge(II)-Atomen in 6	58
Abbildung 14: Molekülstruktur von [Ge ₈ (tBuP) ₄ Br ₆] (7) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	61
Abbildung 15: Valenzstrichformel von Verbindung 7 mit dativen Bindungen.	62
Abbildung 16: LUMO-Ge–P–σ*-Orbitalkombination, HOMO- und HOMO–1- freie Elektronenpaar -Orbitalkombination von Ge(II)-Atomen in 7	63
Abbildung 17: Molekülstruktur von [Sn ₁₀ (tBuP) ₇ Cl ₄] (8) im Kristall. Auf die Darstellung der <i>tert</i> -Butylgruppen und Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	66

Abbildung 18: Molekülstruktur von $[\text{Sn}_{10}(t\text{BuP})_7\text{Cl}_4]$ (8) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	67
Abbildung 19: Valenzstrichformel von Verbindung 8 mit dativen Bindungen.	68

7.7 Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Reaktion von Me_2GeCl_2 mit 2,5-Disilaphospholan.....	13
Schema 2: Synthese der ersten stabilen Verbindungen, die eine Doppelbindung zwischen Germanium und Phosphor enthalten.	13
Schema 3: Synthese des ersten kinetisch stabilisierten Phosphaalkins, $t\text{BuC}\equiv\text{P}$	14
Schema 4: Thermolysereaktion von $\text{Mes}^*\text{Si}(\text{F})_2\text{P}[\text{Li}(\text{THF})_3]\text{SiMe}_3$. Postulierung einer ersten Verbindung mit einer $\text{Si}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung ($\text{Mes}^*\text{Si}\equiv\text{P}$) als mögliches Intermediat.....	15
Schema 5: Synthesestrategie zur Darstellung einer Ge/P-Verbindung mit formaler Dreifachbindung des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$	25
Schema 6: Reaktionsverlauf der Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$	26
Schema 7: Synthesestrategie zur Darstellung von $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$ mittels $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$	30
Schema 8: Vorgeschlagener Reaktionsverlauf der Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}$	31
Schema 9: Synthesestrategie zur Darstellung $\text{Ge}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung des Typs $\text{Ph}^*\text{Ge}\equiv\text{P}$. ..	101
Schema 10: Umsetzung von Ph^*GeCl_3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$	102

7.8 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Übersicht über den gegenwärtigen Stand an bekannten Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen der Gruppe 14 (E = C, Si, Ge, Sn) und den schwereren Elementen der Gruppe 15 (E' = P, As, Sb).	11
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 1	28
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 3	37
Tabelle 4: Vergleichende Übersicht über Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von Gruppe 14/P-Verbindungen des Typs $[\text{M}_6(\text{PSiiPr}_3)_6]$ (M = Ge, Sn, Pb).	38
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 4	43
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 5	49
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 6	57
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 7	62
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in 8	66
Tabelle 10: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 1	81
Tabelle 11: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 1	82
Tabelle 12: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 3	85
Tabelle 13: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 3	86
Tabelle 14: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 4	88
Tabelle 15: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 4	89
Tabelle 16: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 5	92
Tabelle 17: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 5	92
Tabelle 18: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 7	94
Tabelle 19: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 7	95
Tabelle 20: Lageparameter ($\times 10^4$) und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 8	97
Tabelle 21: Koeffizienten U_{ij} der Schwingungstensoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in 8	99

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Regitz, P. Binder, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, p. 58, **1990**.
- [2] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341.
- [3] H. Schumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 937.
- [4] F. Gocking, K. A. Hooton, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, *146*.
- [5] K. Issleib, F. Krech, E. Lapp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, *7*, 253.
- [6] H. Schumann, H. Benda, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 333.
- [7] M. Baudler, H. Suchomel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *503*, 7.
- [8] D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismut*.
- [9] S. Patai, Z. Rapport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, part 2, 1379, **1989**.
- [10] M. Driess, H. Pritzkow, U. Winkler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1541.
- [11] A. R. Dahl, A. D. Norman, H. Shenav, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6364.
- [12] D. Nikolova, C. Von Haenisch, A. Adolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2321.
- [13] S. Almstätter, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2007**.
- [14] W. W. Du Mont, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *128*, 99.
- [15] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Mueller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 153.

-
- [16] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Hanika, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C1.
 - [17] W. W. DuMont, B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 270.
 - [18] C. Druckenbrodt, W. W. Du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 590.
 - [19] W. W. Du Mont, H. J. Kroth, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 832.
 - [20] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1614.
 - [21] D. Haenssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1837.
 - [22] D. Haenssgen, A. Doerr, H. Hens, R. Jeske, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 17.
 - [23] D. Hanssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 47.
 - [24] M. Draeger, B. Mathiasch, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1079.
 - [25] W. W. Du Mont, M. Grenz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1045.
 - [26] A. M. Arif, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1446.
 - [27] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, W. W. Du Mont, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1317.
 - [28] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1302.
 - [29] S. C. Goel, M. A. Matchett, D. Cha, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, *76*, 289.
 - [30] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 160.
 - [31] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1109.

-
- [32] M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grutzmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1894.
 - [33] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Noeth, A. Pfitzner, Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 1489.
 - [34] M. Westerhausen, N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Noth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 70.
 - [35] M. McPartlin, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8854.
 - [36] A. D. Bond, A. Rothenberger, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 525.
 - [37] P. Alvarez-Bercedo, A. D. Bond, R. Haigh, A. D. Hopkins, G. T. Lawson, M. McPartlin, D. Moncrieff, M. E. Gonzalez Mosquera, J. M. Rawson, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2003**, 1288.
 - [38] R. E. Allan, M. A. Beswick, N. L. Cromhout, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Trevithick, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1501.
 - [39] H. Schumann, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 1.
 - [40] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, M. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 311.
 - [41] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1909.
 - [42] F. Mathey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578.
 - [43] B. P. Johnson, G. Balazs, M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1178.
 - [44] M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 271.
 - [45] B. P. Johnson, G. Balazs, M. Scheer, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *232*, 1.
 - [46] P. Jutzi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 269.

-
- [47] P. P. Power, *Dalton Trans.* **1998**, 2939.
 - [48] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
 - [49] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877.
 - [50] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
 - [51] G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 477.
 - [52] L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 367.
 - [53] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 492.
 - [54] J. Durkin, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthouse, C. Jones, J. Jones, K. M. A. Malik, J. F. Nixon, G. Parry, *Dalton Trans.* **1996**, 3277.
 - [55] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1997**, 1183.
 - [56] C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *Dalton Trans.* **1999**, 1541.
 - [57] P. C. Andrews, J. E. McGrady, P. J. Nichols, *Organometallics* **2004**, *23*, 446.
 - [58] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1995**, 253.
 - [59] C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3011.
 - [60] C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1156.
 - [61] E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 792.
 - [62] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, A. Raharinirina, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8280.
 - [63] H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, J. Satge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1047.
 - [64] M. Driess, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979.

-
- [65] M. Driess, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1031.
 - [66] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, J. D. Andriamizaka, *Organometallics* **1982**, *1*, 1261.
 - [67] C. Couret, J. Satge, J. D. Andriamizaka, J. Escudie, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C35.
 - [68] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Hoenle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H. G. Von Schnerring, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 63.
 - [69] K. F. Tebbe, B. Freckmann, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *C40*, 254.
 - [70] J. Escudie, C. Couret, M. Andrianarison, A. Raharinirina, J. Satge, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *30*, 377.
 - [71] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769.
 - [72] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36*, 16.
 - [73] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
 - [74] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541.
 - [75] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191.
 - [76] A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *Chem. Commun.* **1988**, 171.
 - [77] G. Becker, M. Boehringer, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1041.
 - [78] G. Becker, K. Huebler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 405.
 - [79] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72.
 - [80] A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 823.
 - [81] T. W. Mackewitz, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 125.

-
- [82] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327.
 - [83] J. F. Nixon, *Chem. Ind. (London)* **1993**, 404.
 - [84] J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 319.
 - [85] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-Organic Chemistry*, **1998**.
 - [86] G. Maerkli, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286.
 - [87] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160.
 - [88] M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1671.
 - [89] P. Kramkowski, M. Scheer, G. Baum, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 511.
 - [90] M. Scheer, J. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 399.
 - [91] T. Groeer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916.
 - [92] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917.
 - [93] P. Kramkowski, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3183.
 - [94] M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, *18*, 2874.
 - [95] P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890.
 - [96] P. Kramkowski, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 928.
 - [97] M. Scheer, D. Himmel, B. P. Johnson, C. Kuntz, M. Schiffer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3971.

-
- [98] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Organometallics* **2003**, *22*, 4136.
- [99] J. Glatthaar, G. Maier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1314.
- [100] M. Bender, E. Niecke, M. Nieger, R. Pietschnig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2*, 380.
- [101] M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gamer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2293.
- [102] B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1.
- [103] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3904.
- [104] T. Nguyen, D. Sutton Andrew, M. Brynda, C. Fettinger James, J. Long Gary, P. Power Philip, *Science* **2005**, *310*, 844.
- [105] J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73.
- [106] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11705.
- [107] L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12682.
- [108] L. Pu, S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 100.
- [109] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [110] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- [111] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785.
- [112] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091.
- [113] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626.

-
- [114] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667.
 - [115] W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2696.
 - [116] B. Twamley, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1998**, 1979.
 - [117] R. C. Smith, P. Gantzel, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Organometallics* **2004**, *23*, 5124.
 - [118] B. P. Johnson, Dissertation, Universität Regensburg, **2005**.
 - [119] C.-H. Lai, M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 575.
 - [120] H. Haberland, L. Bergmann, c. Schaefer, K. Kleinermanns, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Lehrbuch der Experimentalphysik 5. 2. Auflage*, Gruyter, **2005**.
 - [121] V. Gutmann, E. Hengge, *Anorganische Chemie. Eine Einführung. 5. Auflage*, Wiley-VCH, **1990**.
 - [122] F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389.
 - [123] P. Müller, *Pure & Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1077
 - [124] R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3120.
 - [125] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 208.
 - [126] A. Eichhofer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257.
 - [127] D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311.
 - [128] R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhofer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3929.
 - [129] A. Eichhofer, D. Fenske, *Dalton* **2000**, 941.

-
- [130] O. Fuhr, A. Meredith, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4091.
 - [131] J. Besinger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1487.
 - [132] S. A. Ivanov, M. A. Kozee, W. Alex Merrill, S. Agarwal, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4105.
 - [133] R. Hauser, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 905.
 - [134] V. N. Soloviev, A. Eichhoefer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2673.
 - [135] V. N. Soloviev, A. Eichhoefer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2354.
 - [136] A. Eichhofer, E. Troster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2253.
 - [137] A. Eichhoefer, D. Fenske, J. O. Olkowska-Oetzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 247.
 - [138] A. Eichhoefer, P. Deglmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 349.
 - [139] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1300.
 - [140] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137.
 - [141] M. Driess, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 235.
 - [142] S. Dehnen, A. Eichhofer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279.
 - [143] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43.
 - [144] M. A. Paver, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1545.
 - [145] M. Driess, C. Monse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1091.
 - [146] H. Schnoeckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
 - [147] Q. Zhang, G. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8665.

-
- [148] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 427.
- [149] J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 593.
- [150] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39.
- [151] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 357.
- [152] H. Schumann, R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, C13.
- [153] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602.
- [154] W. W. Du Mont, H. Schumann, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 354.
- [155] K. Itzod, J. Stewart, W. Clegg, W. Harrington, *Organometallics* **2010**, *29*, 108.
- [156] P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.
- [157] M. Driess, S. Kuntz, C. Monse, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4343.
- [158] B. P. Hitchcock, J. D. Smith, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1433.
- [159] B. Luo, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 590.
- [160] W. Weichelhaus, H. G. V. Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.
- [161] G. Fritz, W. Hölderlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104.
- [162] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222.
- [163] T. Fjeldberg, A. Haaland, E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [164] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- [165] W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.

- [166] A. Altomare, G. Cascarano, C.Giacovazzo, A.Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [167] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.
- [168] G. Sheldrick, **1997**.
- [169] G. Sheldrick, "SHELXL-97 - A Program for the Refinement of Crystal Structures" **1997**, Göttingen.
- [170] E. Keller, „SCHAKAL99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics“, Universität Freiburg, **1999**.

Publikationen in begutachteten Zeitschriften

- 2011 **Stefan Almstätter**, Manfred Scheer, Gabor Balazs, Michael Bodensteiner
“Synthesis and Structural Characterization of pnicogen bridged Cage Compounds Containing Group 14 and 15 Elements“,
in Vorbereitung.
- 2011 **Stefan Almstätter**, Manfred Scheer, Gabor Balazs, Michael Bodensteiner
“Synthesis and Characterization of Clusters Containing Group 14 and 15 Elements“,
in Vorbereitung.
- 2010 Brian P. Johnson, **Stefan Almstätter**, Fabian Dielmann, Michael Bodensteiner, Manfred Scheer
“Synthesis and Reactivity of Low-Valent Group 14 Element Compounds“,
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (2010), 636(7),
1275-1285.

Präsentierte Tagungsbeiträge

- Juli 2010 **Stefan Almstätter**, Manfred Scheer
“Synthesis and Characterization of Clusters Containing Group 14 and
15 Elements“,
Posterpräsentation und Vortrag,
13th International Conference on the Coordination and Organometallic
Chemistry of Germanium Tin and Lead, Graz, Österreich.
- Sept. 2009 Wissenschaftliches Colloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische
Chemie,
Hirschgägg, Österreich.
- Sept. 2007 Wissenschaftliches Colloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische
Chemie,
Hirschgägg, Österreich.

Danken möchte ich an dieser Stelle

- Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die Aufgabenstellung und die jederzeit gute Unterstützung dieser Arbeit
- Dr. Gábor Balázs für das zügige Korrekturlesen und für die quantenchemischen Rechnungen
- Herrn Dr. Zabel, Frau Stempfhuber und Michael Bodensteiner für die Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Dr. Burgemeister, Herrn Kastner, Frau Schramm und Frau Stühler aus der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Prof. Dr. E. Brunner und Dr. Christian Gröger für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren
- Herrn Söllner und Herrn Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Tim Schnettler für das gründliche Korrekturlesen
- Dem gesamten Arbeitskreis Wachter für die gute Zusammenarbeit
- Meinen Laborkollegen Stubi, Michael, Christian und Mia für die gute Zusammenarbeit und die sehr angenehme Atmosphäre
- Allen Mitgliedern des AK Scheer für das hervorragende Arbeitsklima
- Meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich Alexandra für ihre Liebe, die ständige Unterstützung während der Promotion und für so vieles mehr.