





# **Die Synthese und Reaktivität von Iridiumtettrylidinen**

## **Dissertation**

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

vorgelegt von  
M. Sc. Lennart Gerhard Holzapfel  
aus Herrenberg

Tübingen  
2026

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

Tag der mündlichen Qualifikation:

17.07.2026

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatterin:

Prof. Dr. Doris Kunz

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2023 bis Mai 2026 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Lars Wesemann angefertigt.

Mein herzlichster Dank gilt meinem geschätzten Lehrer und Doktorvater Prof. Dr. Lars Wesemann für die Aufnahme in den Arbeitskreis, das entgegengebrachte Vertrauen und all die fachliche Unterstützung. Vielen Dank für die wertschätzende und motivierende Leitung durch die Promotion, die Hilfe bei der Ausarbeitung des spannenden Themas sowie die zahlreichen fachlichen Diskussionen, vielfältigen Anregungen und inspirierenden Gespräche.

## **Danksagung**





Meiner Familie



# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Vorbemerkungen.....</b>                                                     | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Einleitung .....</b>                                                        | <b>3</b>  |
| 2.1      | Tetrel – Die Elemente der 14. Gruppe .....                                     | 3         |
| 2.2      | Tetrylene – Zweiwertige Gruppe 14-Verbindungen .....                           | 4         |
| 2.2.1    | Hydridotetrylene .....                                                         | 5         |
| 2.3      | Übergangsmetall-Tetrel-Verbindungen – Die Metallorganische Chemie der Tetrel 7 |           |
| 2.3.1    | Übergangsmetalltetryle .....                                                   | 7         |
| 2.3.2    | Übergangsmetalltetrylene .....                                                 | 8         |
| 2.3.3    | Übergangsmetalltetrylidine .....                                               | 10        |
| 2.3.4    | Übergangsmetallditetrylidine .....                                             | 13        |
| 2.3.5    | Metallotetrylene .....                                                         | 15        |
| 2.3.6    | Übergangsmetall-Tetrel-Hydride .....                                           | 16        |
| 2.4      | NMR-Spektroskopie der Gruppe 14-Elemente .....                                 | 18        |
| <b>3</b> | <b>Vorarbeiten und Motivation.....</b>                                         | <b>21</b> |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                         | <b>25</b> |
| 4.1      | Tertrylidine der Gruppe 9.....                                                 | 25        |
| 4.1.1    | Strategie zur Synthese von Iridiumtetrylidinen.....                            | 25        |
| 4.1.2    | Synthese von ionischen Zwischenstufen.....                                     | 26        |
| 4.1.3    | Synthese von Iridiumtetrylidinen.....                                          | 27        |
| 4.1.4    | Synthese weiterer Gruppe 9-Tetrylidine .....                                   | 33        |
| 4.2      | Reaktivitätsuntersuchungen .....                                               | 35        |
| 4.2.1    | Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid.....                                          | 35        |
| 4.2.2    | Reaktionen mit Carbonylverbindungen: Acetophenon, Aceton und Benzophenon..     | 40        |
| 4.2.3    | Reaktion mit Acetonitril.....                                                  | 46        |
| 4.2.4    | Reaktionen mit Ammoniak und Anilin .....                                       | 48        |
| 4.2.5    | Reaktionen mit Wasser .....                                                    | 52        |
| 4.2.6    | Reaktionen mit Phenol und Benzoesäure.....                                     | 56        |
| 4.2.7    | Reaktion mit Wasserstoff.....                                                  | 61        |
| 4.2.8    | Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ .....                                 | 63        |
| 4.2.9    | Metathese-Reaktionen.....                                                      | 64        |
| 4.2.10   | Reaktionen mit $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ .....                               | 67        |
| 4.2.11   | Reaktion mit $[\text{AlCp}^*]_4$ .....                                         | 76        |
| 4.3      | Synthese und Reaktivität eines Iridiumdistannylidins .....                     | 79        |
| 4.3.1    | Das Iridiumdistannylidin.....                                                  | 79        |
| 4.3.2    | Reaktion des Iridiumdistannylidins mit Kohlenstoffdioxid .....                 | 86        |

|          |                                                                                                                              |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.3    | Reaktion des Iridiumdistannylidins mit Trimethylsilyl-Azid .....                                                             | 93         |
| 4.3.4    | Reaktion des Iridiumdistannylidins mit $[N(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$ .....                                                   | 99         |
| 4.3.5    | Reaktion des Iridium-Stannyliden-Stannylidins mit Kohlenstoffdioxid .....                                                    | 102        |
| 4.3.6    | Reaktionen des Iridiumdistannylidins mit Nukleophilen .....                                                                  | 106        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                                                 | <b>109</b> |
| <b>6</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>                                                                                            | <b>115</b> |
| 6.1      | Allgemeines .....                                                                                                            | 115        |
| 6.1.1    | Arbeitstechniken und Reaktionsbedingungen .....                                                                              | 115        |
| 6.1.2    | Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien .....                                                                               | 115        |
| 6.1.3    | Kernresonanzspektroskopie .....                                                                                              | 116        |
| 6.1.4    | Kristallstrukturanalyse .....                                                                                                | 117        |
| 6.1.5    | UV/Vis-Spektroskopie .....                                                                                                   | 118        |
| 6.1.6    | IR-Spektroskopie .....                                                                                                       | 118        |
| 6.1.7    | Elementaranalyse .....                                                                                                       | 118        |
| 6.1.8    | DFT-Rechnungen .....                                                                                                         | 118        |
| 6.1.9    | Sonstiges .....                                                                                                              | 119        |
| 6.2      | Synthesevorschriften .....                                                                                                   | 120        |
| 6.2.1    | Synthese von $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$ (2) .....                                               | 120        |
| 6.2.2    | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (3) .....                                                 | 121        |
| 6.2.3    | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (4) .....                                                 | 122        |
| 6.2.4    | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$ (5) .....                                                 | 123        |
| 6.2.5    | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (6) .....                                                 | 124        |
| 6.2.6    | Synthese von $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O, O'-OCO}_2)\text{Ge-Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (7) .....       | 125        |
| 6.2.7    | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-C, O-CO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (8) ..... | 126        |
| 6.2.8    | Synthese von $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O, O'-OCO}_2)\text{Sn-Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (9) .....       | 127        |
| 6.2.9    | Synthese von $\text{Ar}^*\text{HGe}\{\mu^2\text{-(O-C(Ph)-CH)}\}\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (10) .....                       | 128        |
| 6.2.10   | Synthese von $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (11) .....             | 129        |
| 6.2.11   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{NCCH}_2)\text{Sn-IrH}(\text{PMe}_3)_3$ (12) .....                                            | 131        |
| 6.2.12   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (13) .....                          | 132        |
| 6.2.13   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{PhHN})_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (14) .....                                 | 133        |
| 6.2.14   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Ge-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (15) .....                                   | 134        |
| 6.2.15   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (16) .....                                   | 135        |
| 6.2.16   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Ge-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (17) .....                                  | 136        |
| 6.2.17   | Synthese von $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (18) .....                                  | 137        |
| 6.2.18   | Synthese von $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Ge-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (19) .....              | 138        |
| 6.2.19   | Synthese von $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (20) .....              | 139        |
| 6.2.20   | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ (21) .....                                                | 140        |

|          |                                                                                                                                                                                     |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2.21   | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\mu^2\text{-AuCl})_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (22) .....                                                                                        | 141        |
| 6.2.22   | Synthese von $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{PMe}_3)_3$ (23).....                                                                                | 142        |
| 6.2.23   | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Cl}_2\text{Sn}-\text{Au}\{\mu^2\text{-Au}(\text{PPh}_3)\}\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)_3$ (24).....                                          | 143        |
| 6.2.24   | Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}=\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlCp}^*)_2$ (25).....                                                                                              | 144        |
| 6.2.25   | Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (26a) .....                                                         | 145        |
| 6.2.26   | Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (26b).....                                                                              | 146        |
| 6.2.27   | Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O}^{\prime}\text{-CO}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (27b).....     | 147        |
| 6.2.28   | Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^2\text{-N-TMS})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (28).....                                                           | 149        |
| 6.2.29   | Synthese von $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$ (29) .....                                                                                          | 150        |
| 6.2.30   | Synthese von $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2\{(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O,O}^{\prime}\text{-O}_2\text{CO})_2\text{SnAr}^*\}$ (30)..... | 151        |
| <b>7</b> | <b>Anhang .....</b>                                                                                                                                                                 | <b>153</b> |
| 7.1      | Verbindungsverzeichnis .....                                                                                                                                                        | 153        |
| 7.2      | Abkürzungsverzeichnis .....                                                                                                                                                         | 155        |
| 7.3      | Kristallographie.....                                                                                                                                                               | 158        |
| <b>8</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                                                                                                                   | <b>165</b> |
| <b>9</b> | <b>Lebenslauf .....</b>                                                                                                                                                             | <b>189</b> |



# 1 Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit baut auf den Arbeiten von *Max Widemann*,<sup>[1-2]</sup> *Maximilian Auer*<sup>[3-5]</sup> und *Johanna Manegold*<sup>[6-7]</sup> aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Lars Wesemann* auf. Teile der in dieser Arbeit beschriebenen Inhalte sowie grafische Abbildungen dieser Dissertation wurden bereits in ähnlicher Form publiziert (Wiley-VCH Verlag und Royal Society of Chemistry).

1. Metathetical Exchange, Synthesis, and Carbon Dioxide Addition of Higher Homologues of Group 9 Metal Carbynes. Lennart G. Holzapfel<sup>+</sup>, Johanna Manegold<sup>+</sup>, Stefan F. Clewing, Hartmut Schubert, Klaus Eichele, Lars Wesemann\*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202503930.<sup>[7]</sup>
2. Comparative reactivity study of Group 9 metal heavy carbynes: CH, NH, OH, H<sub>2</sub> addition, gold electrophile addition and Cp\*Al-substitution. Lennart G. Holzapfel<sup>+</sup>, Johanna Manegold<sup>+</sup>, Stefan F. Miehe, Bastian Bock, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann\*, *Inorg. Chem. Front.* **2026**, 13, 7393–7408.<sup>[8]</sup>
3. An Iridium Distannylidyne – Expanding the Scope of Tetrylidyne Transition Metal Coordination Chemistry. Lennart G. Holzapfel, Eric Hinssen, Stefan F. Miehe, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian P. Sindlinger\*, Lars Wesemann\*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, e1048718.<sup>[9]</sup>

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Bachelorarbeiten von *Salina Schmidt* (2023),<sup>[10]</sup> *Bastian Bock* (2024),<sup>[11]</sup> *Eric Hinssen* (2025)<sup>[12]</sup> und *Joel Steffen Da Costa* (2025)<sup>[13]</sup> unter der Betreuung des Autors angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die erhaltenen Ergebnisse und Verbindungen der genannten Bachelorarbeiten Bestandteil dieser Dissertation.

- Salina Schmidt, *Darstellung und Reaktivitätsuntersuchungen eines Iridoplumbylens*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2023**.
- Bastian Bock, *Synthese und Reaktivitätsuntersuchungen von Iridiumtetrylidinen*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2024**.
- Eric Hinssen, *Synthese und Reaktivitätsuntersuchung eines Iridiumdistannylidins*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.
- Joel Steffen Da Costa, *Bachelorarbeit: Untersuchung der Kooperativen Reaktivität anhand eines Distannylidins*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.

### Erklärungen zu geteilten Erstautorpublikationen

**1.)** Metathetical Exchange, Synthesis, and Carbon Dioxide Addition of Higher Homologues of Group 9 Metal Carbynes. Lennart G. Holzapfel<sup>+</sup>, Johanna Manegold<sup>+</sup>, Stefan F. Clewing, Hartmut Schubert, Klaus Eichele, Lars Wesemann\*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202503930.<sup>[7]</sup>

Die Synthese und Charakterisierung aller Iridium-basierten Verbindungen erfolgte durch Lennart G. Holzapfel. Analog dazu wurden alle Rhodium-basierten Verbindungen von Johanna Manegold dargestellt und analysiert. Quantenmechanische Rechnungen wurden von Stefan F. Clewing sowie von Prof. Dr. Lars Wesemann durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden von Hartmut Schubert gemessen und gelöst. Spezielle NMR-Experimente wurden von Klaus Eichele durchgeführt. Das Manuskript wurde von Lennart G. Holzapfel, Johanna Manegold und Prof. Dr. Lars Wesemann verfasst und überarbeitet. Überdies war Prof. Dr. Lars Wesemann für die Betreuung des Projekts verantwortlich. Geschätzter Anteil der Erstautorschaft: ~50 %.

**2.)** Comparative reactivity study of Group 9 metal heavy carbynes: CH, NH, OH, H<sub>2</sub> addition, gold electrophile addition and Cp\*Al-substitution. Lennart G. Holzapfel<sup>+</sup>, Johanna Manegold<sup>+</sup>, Stefan F. Miehe, Bastian Bock, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann\*, *Inorg. Chem. Front.* **2026**, 13, 7393–7408.<sup>[8]</sup>

Alle Iridium-basierten Verbindungen wurden von Lennart G. Holzapfel synthetisiert und charakterisiert. Die Darstellung und Analyse aller Rhodium-basierten Verbindungen erfolgte durch Johanna Manegold. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden von Stefan F. Miehe und von Prof. Dr. Lars Wesemann durchgeführt. Im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisierte und charakterisierte Bastian Bock Verbindung **18** (Verbindung **23** im Manuskript). Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden von Hartmut Schubert gemessen und gelöst, während spezielle NMR-Experimente von Klaus Eichele durchgeführt wurden. Das Manuskript wurde von Lennart G. Holzapfel und Prof. Dr. Lars Wesemann verfasst und überarbeitet. Überdies war Prof. Dr. Lars Wesemann für die Betreuung des Projekts verantwortlich. Geschätzter Anteil der Erstautorschaft: ~70 %.

## 2 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der elementorganischen Chemie der Elemente der 14. Gruppe im Periodensystem, den Tetrelen, sowie deren Anwendung im Bereich der metallorganischen Chemie. Zu Beginn soll ein Einblick in diese Chemie gegeben werden. Wie auch in dieser Arbeit soll dabei der Fokus auf den schweren Homologen Germanium, Zinn und Blei liegen.

### 2.1 Tetrele – Die Elemente der 14. Gruppe

In keiner anderen Gruppe des Periodensystems sind die Unterschiede zwischen den Elementen einer Gruppe so ausgeprägt wie bei den Tetrelen Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb) und Flerovium (Fl), wobei Letzteres im chemischen Alltag keine hohe Relevanz besitzt. Der Grund für diese Divergenz ist die Zunahme des metallischen Charakters vom Nichtmetall Kohlenstoff über die Halbmetalle Silicium und Germanium hin zu den Metallen Zinn und Blei (Tabelle 1).<sup>[14]</sup>

**Tabelle 1.** Elektronegativität (EN) der Tetrele nach *Allred-Rochow*<sup>[15]</sup> und ausgewählte Trends in Gruppe 14 nach *Holleman, Wiberg und Elschenbroich*.<sup>[14, 16]</sup>

| Element E | EN   | Metallcharakter                                                                     | $E^{\delta+}-C^{\delta-}$<br>Bindungspolarität                                      | E-E und E-C<br>Bindungsenergien                                                      | Stabilität<br>Oxidationsstufe +II                                                     |
|-----------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| C         | 2.50 |  |  |  |  |
| Si        | 1.74 |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
| Ge        | 2.02 |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
| Sn        | 1.72 |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
| Pb        | 1.55 |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |

Mit steigendem Metallcharakter nimmt die Elektronegativität der Tetrele immer weiter ab, was zu einer zunehmend stärker polarisierten E–C Bindung führt. Die Bindungsenergie dieser Bindung nimmt mit steigender Ordnungszahl ab, was einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die elementorganische Chemie der Tetrele hat.<sup>[16]</sup> Die Elemente der Gruppe 14 liegen in Verbindungen bevorzugt in den Oxidationsstufen +II und +IV vor. Die Stabilität der Oxidationsstufe +IV nimmt vom Kohlenstoff hin zum Blei ab, während gegenläufig dazu die Oxidationsstufe +II mit steigender Ordnungszahl immer stabiler wird.<sup>[14]</sup> Dieser Trend wird bei der Betrachtung der zweiwertigen Chloridverbindungen der Tetrele deutlich: Die donorfreien Dichloride des Bleis und Zinns sind thermodynamisch stabil, während Germaniumdichlorid bereits durch schwache Donoren wie Dioxan stabilisiert werden muss.<sup>[17]</sup> Donorfrei disproportioniert es bei 450 °C unter Bildung von Germaniumtetrachlorid und elementarem Germanium.<sup>[14]</sup> Siliciumdichlorid hingegen kann nur mit starken Donoren wie *N*-heterocyclische Carbenen (NHCs) stabilisiert werden, während Dichlorcarben lediglich als nicht isolierbare, reaktive Zwischenstufe in organischen Reaktionen auftritt und ausschließlich in Inertmatrices bei 15 K

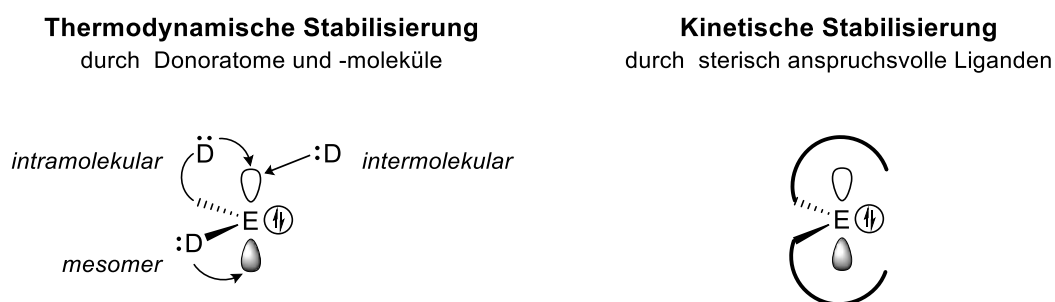
beobachtet werden kann.<sup>[18-25]</sup> Die zunehmende Stabilität der Oxidationsstufe +II liegt in dem sogenannte „Effekt des inerten Elektronenpaars“ (engl. *inert-pair effect*) begründet. Dieser beschreibt das Phänomen, dass die s-Orbitale aufgrund von relativistischen Effekten mit steigender Kernladung zunehmend stärker kontrahieren, was zu einer energetischen Absenkung dieser im Vergleich zu den p-Orbitalen führt. Die sich daraus ergebende, ungünstigere Überlappung dieser Orbitale resultiert in einer niedrigeren Tendenz zur Hybridisierung, wodurch die Elektronen in den s-Orbitalen meist nicht mehr zur Bindungsbildung zur Verfügung stehen.<sup>[26-28]</sup> Auf die zweiwertigen elementorganischen Verbindungen der Tetrele soll im Folgenden näher eingegangen werden.

## 2.2 Tetrylene – Zweiwertige Gruppe 14-Verbindungen

Nach Empfehlung der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) werden die divalenten, zweiwertigen Verbindungen der Tetrele  $ER_2$  (E = Gruppe 14-Element, R = organischer Rest, Halogenide, etc.) als Tetrylidene bezeichnet.<sup>[29]</sup> In der vorliegenden Arbeit wird für diese Verbindungen der in der Literatur geläufigere Begriff der Tetrylene sowie die Bezeichnungen Silylen, Germylen, Stannylen und Plumbylen verwendet.<sup>[30-31]</sup> Carbene und deren schwere Homologe weisen ein Elektronensextett mit zwei nichtbindenden Elektronen auf und sind damit Elektronenmangelverbindungen.<sup>[32]</sup> Formal kann bei Tetrylenen zwischen dem elektronischen Singulett- und Triplettzustand unterschieden werden. Im Singulettzustand liegen die beiden nichtbindenden Elektronen gepaart in einem Orbital mit hohem s-Anteil vor, während sie im Triplettzustand jeweils in entarteten p-Orbitalen lokalisiert sind. Carbene können in beiden elektronischen Zuständen vorliegen, wobei die Art und Größe der Substituenten eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[32-35]</sup> Aufgrund des in Kapitel 2.1 beschriebenen *inert-pair effects* wird bei den schweren Homologen der Carbene der elektronische Singulettzustand gegenüber dem Triplettzustand energetisch abgesenkt, was zur Folge hat, dass der elektronische Grundzustand der schweren Tetrylene stets der Singulettzustand mit der Valenzelektronenkonfiguration  $(ns)^2(np)^2$  ( $n$  = Hauptquantenzahl) ist.<sup>[30]</sup> Für sie gilt  $\Delta E_{ST} > 0$ .<sup>[30, 36-38]</sup> In diesem liegt neben dem zweifach besetzten s-artigen Orbital ( $n_s$ ) auch ein orthogonal dazu stehendes, vakantes p-Orbital vor. Der sich daraus ergebende *Lewis*-amphotere Charakter der Tetrylene ermöglicht einerseits eine vielseitige Reaktivität, beispielsweise in der metallorganischen Chemie, andererseits aber auch die Di- und Oligomerisierung zu den entsprechenden Alkenanaloga und Polymeren.<sup>[39-42]</sup>

Um Tetrylene monomer zu isolieren und deren *Lewis*-amphoteren Charakter zu erhalten, muss das vakante p-Orbital durch die Wahl von entsprechenden Liganden stabilisiert werden. Dies kann grundsätzlich auf zwei Arten realisiert werden. Zur thermodynamischen Stabilisierung können donierende Liganden (beispielsweise Cyclopentadienyllderivate) oder Heteroatome (bspw. N, P, O) eingeführt werden, die das vakante p-Orbital durch ihren mesomeren Effekt oder intramolekulare Donation elektronisch absättigen. Auch die intermolekulare Stabilisierung durch Donorliganden wie

NHCs oder Phosphanliganden ist möglich (Abbildung 1, links).<sup>[43-50]</sup> Um den *Lewis*-amphoteren Charakter nicht abzuschwächen, können Tetrylene auch durch sterisch anspruchsvolle Liganden kinetisch stabilisiert werden, die sowohl vor nukleophilen Angriffen als auch der intermolekularen Di- und Oligomerisierung schützen (Abbildung 1, rechts).<sup>[17, 51-53]</sup> Dabei ist wichtig anzumerken, dass eine rein kinetische Stabilisierung meist nicht möglich ist. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass das vakante p-Orbital formal rein kinetisch stabilisierter Tetrylene durch Hyperkonjugation der benachbarten, sterisch anspruchsvollen Reste teilweise elektronisch stabilisiert wird.<sup>[54]</sup> Durch Kombination der beiden Ansätze zur Stabilisierung können Tetrylene den jeweiligen Anforderungen angepasst werden.<sup>[55-59]</sup>



**Abbildung 1.** Thermodynamische Stabilisierung durch Donoratome und -moleküle (links) sowie kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Liganden (rechts) am Beispiel von Tetrylenen (E = Gruppe 14-Element; D = N, P, O, Cp, NHC, PR<sub>3</sub> etc.).<sup>[30]</sup>

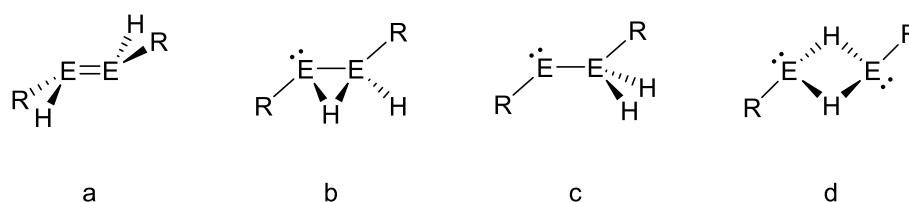
### 2.2.1 Hydridotetrylene

Aufgrund der Elektronegativität von Wasserstoff (2.20 nach *Allred-Rochow*) kann den tetrelgebundenen Wasserstoffatomen bei den schweren Homologen der Gruppe 14 ein hydridischer Charakter zugesprochen werden (vgl. dazu die Elektronegativitäten in Tabelle 1).<sup>[15]</sup> Allerdings beschreibt diese Benennung das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen nur unzureichend. Tetrelhydride reagieren mit Basen wie LDA sowie mit Metallhydriden protisch.<sup>[16, 60]</sup> Ein Beispiel für dieses Reaktionsverhalten stellt das von den Gruppen um *Wesemann* und um *Ikeda* beschriebene Ar\*SnH<sub>3</sub> (Ar\* = 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl) dar.<sup>[61-63]</sup> Dieses kann durch die Amidbase LDA zu dem Dihydridoanion [Li(thf)<sub>3</sub>][Ar\*SnH<sub>2</sub>] deprotoniert werden. Zudem kann eines der Wasserstoffatome auch durch das Trityliumion [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup> hydridisch abstrahiert werden, um so das Dihydridokation [Ar\*SnH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zu erhalten.<sup>[61-62]</sup> Neben diesen heterolytischen Bindungsspaltungen zeigen vor allem die Hydridverbindungen der schweren Gruppe 14-Elemente eine ausgeprägte Bereitschaft zur homolytischen Bindungsspaltung unter Erzeugung zweier radikalischer Fragmente.<sup>[16]</sup>

Die Hydridotetrylene stellen eine Unterkategorie der Tetrylene dar und vereinen den *Lewis*-amphoteren Charakter der Tetrylene (vgl. Kapitel 2.1) mit der vielseitigen Reaktivität der Hydride der Gruppe 14-Elemente. Diese Kombination macht diese Verbindungen zu aktiven und

vielversprechenden Katalysatoren in Prozessen, in denen klassischerweise zumeist teure Übergangsmetallkatalysatoren zum Einsatz kommen.<sup>[64-66]</sup>

Erstmals gelang die Synthese eines Organotetrel(II)hydrids durch Umsetzung des Stannylens  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  mit dem Hydrierungsreagenzes DIBAL-H (DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid), wodurch *Power et al.* das Hydridotetrylen  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  erhalten konnten.<sup>[67]</sup> Intensive Untersuchungen der Struktur der Organotetrel(II)hydride, sowohl im Festkörper als auch in Lösung, offenbarten, dass die zu einem früheren Zeitpunkt durchgeführten Rechnungen von *Trinquier* bezüglich der Struktur von Gruppe 14-Element-Dihydriden auf die arylsubstituierten Analoga übertragen werden können.<sup>[68-70]</sup> Demnach können diese Verbindungen in unterschiedlichen isomeren Formen vorliegen (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Konstitutionsisomere der dimeren Hydridotetrylene  $[\text{REH}]_2$  ( $\text{E} = \text{Ge-Pb}$ ;  $\text{R} = \text{organischer Rest}$ ).<sup>[70]</sup>

Diese Untersuchungen zeigten, dass die Germanium-Analoga dieser Verbindungen stets die Form des Digermens (Abbildung 2, a) bevorzugen.<sup>[71]</sup> Für die homologen Verbindungen des Zinns und Bleis konnte gezeigt werden, dass die Energiedifferenzen zwischen den isomeren Formen b, c und d so klein sind, dass die Struktur dieser in Lösung in Abhängigkeit des Liganden und der Temperatur variieren.<sup>[67-71]</sup> So wird für das Hydridostannylen  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Stannylstannylen (Abbildung 2, c, ~90 %) und der hydridverbrückten Form (Abbildung 2, d, ~10 %) gefunden.<sup>[70-71]</sup> Die Lage des Gleichgewichts kann dabei durch den sterischen Anspruch des Liganden auf die eine oder andere Seite des Gleichgewichts verschoben werden.<sup>[70]</sup> Das niedervalente Bleihydrid  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$  liegt in Lösung ausschließlich die Form des hydridverbrückten Dimers vor (Abbildung 2, d).<sup>[72-73]</sup>

Die Gruppe um *Wesemann* konnte zeigen, dass das hydridische Wasserstoffatom des  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  mit Hilfe des Trityliumions  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$  in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol abstrahiert werden kann. Produkt dieser Reaktion ist das donorstabilisierte Stannylidiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ .<sup>[62, 74]</sup> Dieses besitzt ein zweifach besetztes s-artiges Orbital sowie zwei vakante, orthogonal zueinander stehende p-Orbitale. Wie bei den Tetrylenen ergibt sich daraus auch für dieses Ion ein *Lewis*-amphoterer Charakter. *Aldridge et al.* und *Power et al.* gelang die Synthese der analogen Verbindungen basierend auf Germanium und Blei. Während das Germanium-Analogon durch ein NHC stabilisiert werden muss, ist bei der Bleispezies eine Koordination durch Toluol ausreichend.<sup>[75-76]</sup> Zur Stabilisierung solcher reaktiven, kationischen Spezies werden in der Literatur sogenannte schwach koordinierende Anionen (engl. *Weakly Coordinating Anions*, WCAs) eingesetzt.<sup>[77-78]</sup> Diese sind zumeist große, chemisch inerte, perfluorierte Anionen, deren negative Ladung über einen großen Bereich delokalisiert ist. Dies hat zur

Folge, dass die *Coulomb*-Wechselwirkungen dieser mit Kationen nur sehr schwach ausgeprägt ist.<sup>[77-78]</sup> In dieser Arbeit werden die schwach koordinierenden Anionen  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  und  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$ ) verwendet.<sup>[79-80]</sup>

## 2.3 Übergangsmetall-Tetrel-Verbindungen – Die Metallorganische Chemie der Tetrele

Die metallorganische Chemie befasst sich mit Verbindungen, die mindestens eine direkte Bindung zwischen einem Metall und einem Kohlenstoffatom eines organischen Restes aufweisen. Diese Definition schließt sowohl Hauptgruppenmetalle als auch Übergangsmetalle ein und umfasst eine vielseitige Stoffklasse mit großer Bedeutung in der Industrie, beispielsweise in der Katalyse von großtechnischen Prozessen oder den Materialwissenschaften.<sup>[16, 81]</sup> Daher ist es von großem Interesse, die bekannten metallorganischen Prinzipien und Anwendungen auf die schweren Homologe des Kohlenstoffs zu übertragen. Die unterschiedlichen Bindungsmodi von Tetrelfragmenten in Kombination mit der unterschiedlich stark ausgeprägten Tendenz der Tetrele, ihre Oxidationsstufe zu wechseln, machen diese heterobimetallischen Verbindungen zum Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[40, 64, 82-86]</sup>

### 2.3.1 Übergangsmetalltetryle

Übergangsmetalltetryle sind Verbindungen, in denen ein Gruppe 14-Element in der Oxidationsstufe +IV an ein Übergangsmetallfragment gebunden ist. Anhand dieser Verbindungsklasse lassen sich verschiedene, allgemeine Syntheseansätze zur Darstellung von Übergangsmetall-Tetrel-Verbindungen diskutieren (Schema 1).<sup>[82]</sup>

Sowohl ein Übergangsmetallnukleophil  $[\text{M}]^-$  als auch ein anionisches Tetrelfragment  $[\text{R}_3\text{E}]^-$  kann in nukleophilen Substitutionsreaktionen eingesetzt werden, um ein entsprechendes Elektrophil  $\text{R}_3\text{E-X}$  bzw.  $[\text{M}]\text{-X}$  anzugreifen. Auch die oxidative Addition stellt einen möglichen Syntheseweg dar. So kann entweder eine E-X-Bindung an ein geeignetes Metallzentrum addiert werden, oder analog dazu ein  $[\text{M}]\text{-X}$ -Fragment an ein Tetrylen  $\text{ER}_2$ , wobei Letzteres einer Insertion des Tetrylens in eine  $[\text{M}]\text{-X}$ -Bindung entspricht. Außerdem können Metall-Tetrel-Bindungen auch durch Eliminierung von kleinen Molekülen wie molekularem Wasserstoff, Alkanen, Alkoholen, Aminen und Halogenwasserstoffen geknüpft werden. Dazu werden in  $\sigma$ -Bindungsmetathesen die entsprechenden elementorganischen Verbindungen mit passenden Übergangsmetallkomplexen umgesetzt.<sup>[82]</sup>

|                                              |                                                                                                     |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Nukleophile Substitution</b>              | $  \begin{array}{c}  R_3E^- + [M]-X \\  R_3E-X + [M]^-  \end{array}  \xrightarrow{-X^-} [M]-ER_3  $ |
| <b>Oxidative Addition</b>                    | $R_3E-Y + [M] \longrightarrow Y-[M]-ER_3$                                                           |
| <b>Insertion</b>                             | $R_2E + [M]-X \longrightarrow [M]-ER_2X$                                                            |
| <b><math>\sigma</math>-Bindungsmetathese</b> | $R_3E-H + [M]-R' \xrightarrow{-R'-H} [M]-ER_3$                                                      |

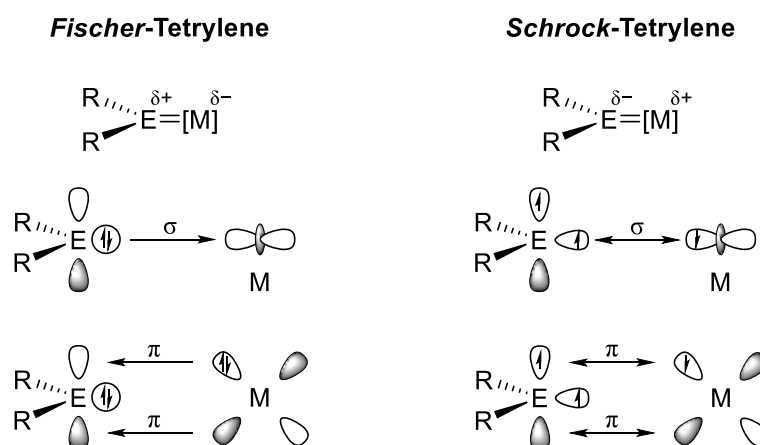
**Schema 1.** Mögliche Synthesewege zur Darstellung von Übergangsmetall-Tetryl-Verbindungen (E = Gruppe 14-Element; [M] = Übergangsmetallfragment mit Ligandensphäre; R = organischer Rest; X = Cl, Br, I; Y = H, ER<sub>3</sub>, X; R' = H, R, Amid, Alkoxid, X etc.).

Dieser Bindungsmodus stellt die denkbar einfachste Bindung zwischen einem Übergangsmetall- und einem Tetrylfragment dar. Im Fokus dieser Arbeit stehen Übergangsmetall-Tetryl-Verbindungen, in denen diese beiden Fragmente durch Mehrfachbindungen aneinandergebunden sind. Die unterschiedlichen Bindungsmodi in solchen Verbindungen sollen im Folgenden näher erläutert werden.

### 2.3.2 Übergangsmetalltetrylene

Mitte der 1960er Jahre gelang *Fischer et al.* erstmals die Synthese und zweifelsfreie Charakterisierung eines Übergangsmetallcarbena.<sup>[87]</sup> Dass *Fischer* für diesen Meilenstein sowie für seine Beiträge zu diesem Forschungsfeld später den Nobelpreis verliehen bekam, zeigt die Bedeutung dieser Verbindungen für die chemische Forschung und Industrie.<sup>[16, 81, 88]</sup> Übergangsmetalltetrylene, die schweren Homologe der entsprechenden Carbenverbindungen, werden durch die Koordination eines Tetrylens an ein Übergangsmetallfragment erhalten. Für die Beschreibung der Doppelbindung, welche in diesen Verbindungen zwischen dem Gruppe 14-Element und dem Übergangsmetall vorliegt, gibt es zwei Ansätze. Dabei ist anzumerken, dass beide Ansätze Grenzfallbetrachtungen für Übergangsmetallcarbene darstellen, welche jedoch auf die schweren Homologe übertragen werden können. Nach *Fischer* kommt die Doppelbindung durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen einem Tetrylen im *Lewis*-amphoteren Singulettzustand und einem geschlossenschaligen Übergangsmetallfragment zustande (Schema 2, links).<sup>[89-91]</sup> Das Tetrylatom ist dabei meist mit  $\pi$ -Donorliganden substituiert (bspw. OR oder NR<sub>2</sub>), während das Übergangsmetall  $\pi$ -Akzeptorliganden aufweist. Die  $\pi$ -Rückbindung des dadurch elektronenarmen Übergangsmetallfragments hin zum Tetrylelement ist dementsprechend schwach ausgeprägt, wodurch dieses elektrophilen Charakter zeigt.<sup>[16, 91-93]</sup> Dieser nimmt mit steigender Ordnungszahl des Tetryls tendenziell zu, da die Ausprägung

der  $\pi$ -Rückbindung entsprechend abnimmt.<sup>[90, 94-95]</sup> Analog zu klassischen olefinischen Doppelbindungen resultiert die Übergangsmetall-Tetrel-Doppelbindung in *Schrock*-artigen Übergangsmetalltetrylenen aus zwei weitgehend unpolaren Wechselwirkungen eines Tripletttetrylens mit einem offenschaligen Übergangsmetallfragment (Schema 2, rechts). *Schrock*-Tetrylene werden oft bei frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen beobachtet und weisen am nukleophilen Tetrel meist Substituenten mit positivem induktivem Effekt auf (bspw. Alkylreste oder H).<sup>[16, 96-98]</sup>



**Schema 2.** Schematische Darstellung der Orbitalinteraktionen zur Ausbildung der Übergangsmetall-Tetrel-Doppelbindung in Übergangsmetalltetrylenen nach *Fischer* und *Schrock* (E = Gruppe 14-Element; M/[M] = Übergangsmetallfragment / mit Ligandensphäre; R = organischer Rest, Halogenid).<sup>[90-91]</sup>

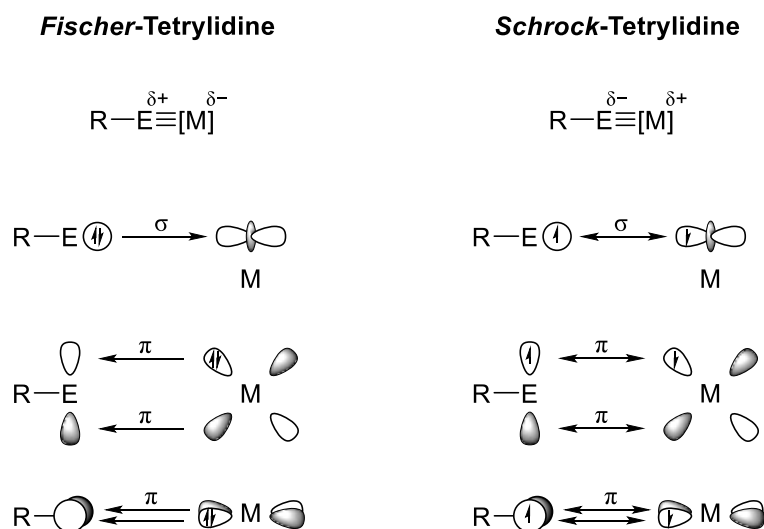
Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, können Carbene sowohl im elektronischen Singulett- als auch Triplettzustand vorliegen. Daher haben bei Übergangsmetallcarbenen beide in Schema 2 diskutierten Grenzfälle in Abhängigkeit der Substituenten und des Übergangsmetalls ihre Gültigkeit. Wegen des *inert-pair effects* liegen die schweren Homologe der Carbene jedoch stets im elektronischen Singulettgrundzustand vor. Die Bindungssituation in Übergangsmetalltetrylenen kann dementsprechend durch das Modell von *Fischer* beschrieben werden.<sup>[16, 91]</sup>

Zehn Jahre, nachdem *Fischer* erstmals von der Synthese von Übergangsmetallcarbenen berichtet hatte, konnte *Lappert* diesen Ansatz auch auf die schweren Homologe übertragen und stellte so Übergangsmetalltetrylene des Germaniums, Zinns und Bleis dar.<sup>[99-101]</sup> Die Erforschung dieser Systeme während der letzten Jahrzehnte offenbarte deren vielseitige Anwendung im Bereich der Aktivierung kleiner Moleküle sowie der Katalyse.<sup>[102-104]</sup> Oft basiert diese Reaktivität auf kooperativen Wechselwirkungen zwischen dem Übergangsmetall und dem Tetrylenliganden. In Abhängigkeit vom Metall und der Ligandensphäre können die Tetrelliganden dabei sowohl als *Lewis*-Base als auch *Lewis*-Säure agieren und so eine Vielzahl an unterschiedlichen Substraten koordinieren und aktivieren.<sup>[104-105]</sup> So kann beispielsweise die Ir=Sn-Doppelbindung eines Tetrelavinylkations eine Vielzahl an H-X-Bindungen (X = H, NH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, OH, Cl) kooperativ spalten.<sup>[5]</sup> Analoge Reaktionen zur Aktivierung von molekularem Wasserstoff und Wasser wurden auch für andere Übergangsmetalltetrylene beobachtet.<sup>[106-108]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass homo- und

heteronukleare Mehrfachbindungen kooperativ durch Übergangsmetall-Tetrel-Doppelbindungen aktiviert werden können.<sup>[108-114]</sup>

### 2.3.3 Übergangsmetalltetrylidine

Die Ansätze nach *Fischer* und *Schrock* zur Erklärung des Zustandekommens von Mehrfachbindungen zwischen Tetrel- und Übergangsmetallfragmenten finden nicht nur in der Beschreibung von Übergangsmetalltetrylenen Anwendung. Vergleichbar dazu können auch Übergangsmetallcarbine, welche eine Dreifachbindung zwischen einem Übergangsmetall und einem Kohlenstoffatom ausweisen, unter Verwendung analoger Ansätze beschrieben werden (Schema 3).<sup>[90-91]</sup> Auch diese Grenzfallbetrachtungen können auf die schweren Homologe, die Übergangsmetalltetrylidine (Silylidine (Si), Germylidene (Ge), Stannylidene (Sn) und Plumbylidene (Pb)), übertragen werden. Die Unterschiede zwischen den *Fischer*- und *Schrock*-Tetrylidinen sind jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Übergangsmetalltetrylenen.<sup>[16, 91]</sup>



**Schema 3.** Schematische Darstellung der Orbitalinteraktionen zur Ausbildung der Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindung in Übergangsmetalltetrylidinen nach *Fischer* und *Schrock* (E = Gruppe 14-Element; M/[M] = Übergangsmetallfragment / mit Ligandensphäre; R = organischer Rest).<sup>[90-91]</sup>

Schema 3 zeigt die Orbitalwechselwirkungen, welche der Dreifachbindung zwischen Übergangsmetall und Gruppe 14-Element zugrunde liegen. Basierend auf dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell*<sup>[115-117]</sup> ist es dabei nach *Fischer* hilfreich, das Tetrelfragment als kationisches  $[RE]^+$ -Fragment im Singulettzustand (vgl. Stannylidiniumion, Kapitel 2.2.1) und das Übergangsmetall als anionisches  $[M]^-$ -Fragment zu betrachten.<sup>[16]</sup> Nach *Pandey* bildet das zweifach besetzte s-artige Orbital am Tetrel dabei eine  $\sigma$ -Hinbindung zum Übergangsmetall aus, während dieses zwei  $\pi$ -Rückbindungen mit den beiden vakanten p-Orbitalen am Tetrel ausbildet.<sup>[118-121]</sup> Diese Rückbindungen sind analog zu den *Fischer*-Tetrylenen oft nicht stark ausgeprägt, wodurch sich ein elektrophiler Charakter am Tetrelatom der *Fischer*-Tetrylidine ergibt. Die Dreifachbindungen in *Schrock*-Tetrylidinen resultieren analog zu

den entsprechenden Übergangsmetalltetrylenen aus den Orbitalwechselwirkungen zweier offenschaliger Fragmente, welche jeweils im Quartettzustand, also mit drei ungepaarten Elektronen, vorliegen.<sup>[122]</sup> Auch bei den *Schrock*-Tetrylidinen wird den Tetrelatomen wegen der unpolaren Bindungen ein nukleophiler Charakter zugeschrieben. Während die Grenzfallbetrachtungen nach *Fischer* und *Schrock* die Bindungssituation in Übergangsmetalltetrylenen hinreichend beschreiben, ist für Übergangsmetalltetrylidine eine weitere Möglichkeit formulierbar. So können die beiden Neutralfragmente [RE] und [M] auch als offenschalige Dublettfragmente betrachtet werden, bei denen jeweils zwei Elektronen gepaart und ein weiteres Elektron ungepaart vorliegen. In dieser Betrachtung resultiert die Dreifachbindung entsprechend aus einer unpolaren Wechselwirkung der einfach besetzten Orbitale sowie aus zwei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.<sup>[121, 123]</sup> Da der elektronische Singulettzustand für [RE]-Fragmente mit steigender Ordnungszahl energetisch zunehmend günstiger wird, ist der Ansatz nach *Fischer* basierend auf dem geschlossenschaligen Singulettfragment zur Beschreibung der Dreifachbindung in den schweren Übergangsmetalltetrylidinen adäquat.<sup>[91, 124-125]</sup> Aufgrund der Orbitalwechselwirkungen zur Ausbildung der Dreifachbindung zeichnen sich Übergangsmetalltetrylidine meist durch eine nahezu lineare R-E-M-Einheit sowie kurze M-E-Bindungslängen aus.<sup>[119, 126-127]</sup>

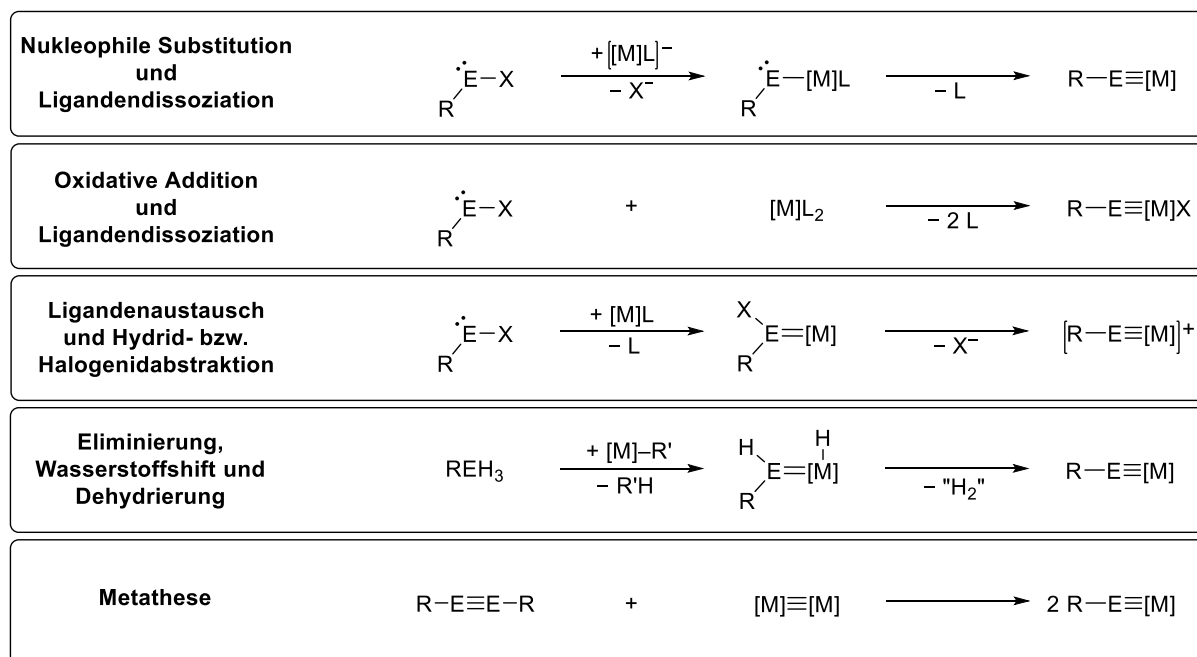
Die wegweisenden Arbeiten von *Schrock* und *Fischer* auf dem Gebiet der Übergangsmetallcarbine Mitte der 1970er Jahre eröffneten ein Forschungsgebiet, welches in den vergangenen Jahrzehnten umfassend untersucht wurde.<sup>[128-134]</sup> Basierend auf der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Dreifachbindung zeigten diese Verbindungen dabei eine vielseitige Reaktivität, beispielsweise in der katalytischen Alkinmetathese, sowie interessante photophysikalische Eigenschaften.<sup>[135-137]</sup>

Heute ist eine Vielzahl an Verbindungen bekannt, die eine Dreifachbindung zwischen einem Übergangsmetall und einem schweren Gruppe 14-Element aufweisen. Eine Übersicht der in Fachzeitschriften veröffentlichten Übergangsmetall-Gruppe 14-Element-Kombinationen ist in Abbildung 3 dargestellt.

| 3  | 4  | 5                | 6                | 7        | 8            | 9                | 10               | 11 | 12 |
|----|----|------------------|------------------|----------|--------------|------------------|------------------|----|----|
| Sc | Ti | V                | Cr<br>Si, Ge, Sn | Mn<br>Sn | Fe<br>Ge, Sn | Co<br>Ge, Sn, Pb | Ni<br>Si, Ge, Sn | Cu | Zn |
| Y  | Zr | Nb<br>Si, Ge, Sn | Mo<br>Si – Pb    | Tc       | Ru           | Rh<br>Ge, Sn, Pb | Pd               | Ag | Cd |
| La | Hf | Ta               | W<br>Si – Pb     | Re<br>Ge | Os<br>Si     | Ir<br>Ge, Sn, Pb | Pt<br>Si         | Au | Hg |

**Abbildung 3.** Übersicht literaturbekannter Übergangsmetalltetrylidine (Nb,<sup>[138]</sup> Cr,<sup>[139-143]</sup> Mo,<sup>[143-157]</sup> W,<sup>[143-147, 158-169]</sup> Mn,<sup>[170]</sup> Re,<sup>[171]</sup> Fe,<sup>[138]</sup> Os,<sup>[172]</sup> Co,<sup>[3-4, 7]</sup> Rh,<sup>[1-2, 6-7]</sup> Ir,<sup>[7]</sup> Ni,<sup>[138, 173]</sup> Pt<sup>[138]</sup>). Die in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Übergangsmetalltetrylidine sind in blau kenntlich gemacht.

Zur Synthese von Übergangsmetalltetrylidinen werden in der Literatur verschiedene Ansätze verfolgt (Schema 4).<sup>[174]</sup> Durch nukleophile Substitution an  $[\text{Ar}^+\text{GeCl}]_2$  mit den komplexen Metallanionen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^-$ , gefolgt von der Abspaltung eines Carbonylliganden, gelang der Gruppe um *Power* erstmals die Synthese von Übergangsmetallgermylidinen  $\text{Ar}^+\text{Ge}\equiv\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Ar}^+ = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$ ).<sup>[143, 175]</sup> *Auer* gelang durch einen ähnlichen Ansatz die Synthese von Cobalttetrylidinen des Zinns und Bleis,<sup>[3-4]</sup> und auch *Filippou et al.* konnte durch nukleophile Substitution Tetrylidine der Gruppe 5- und Gruppe 6-Metalle darstellen.<sup>[138, 156]</sup> Außerdem zeigte dieser, dass Tetrel-Halogen-Bindungen von Organoelement(II)halogeniden  $[\text{ArEX}]_2$  oxidativ an geeignete Metallzentren addiert werden können, wodurch sich unter Abspaltung von labilen Liganden wie molekularem Stickstoff oder Trimethylphosphan eine Dreifachbindung zwischen Metall und Tetrel ausbildet. Basierend auf diesem Konzept konnte eine Vielzahl an Übergangsmetalltetrylidinen synthetisiert werden.<sup>[144, 146, 163-168, 171]</sup> Ein weiterer Weg zur Darstellung von Übergangsmetalltetrylidinen ist die Hydrid- bzw. Halogenidabstraktion an Übergangsmetalltetrylenen nach *Tilley*, *Filippou* und *Hadlington*, wodurch kationische Tetrylidine erhalten werden.<sup>[170, 172-173]</sup> *Tobita* und *Hashimoto* konnten außerdem zeigen, dass Übergangsmetalltetrylidine auch durch formale reduktive Dehydrierung aus den entsprechenden Übergangsmetallhydrid-Hydridotetrylenen synthetisiert werden können.<sup>[141, 157-158, 169, 176]</sup> Des Weiteren gelang *Power et al.* die Synthese von Tetrylidine durch Metathese aus entsprechenden Präkursoren. So reagiert  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  unter milden Bedingungen mit den Ditetrilinen  $\text{ArEEAr}$  zu den Molybdäntettrylidinen  $\text{ArE}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}'$ ;  $\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{phenyl}$ ).<sup>[149]</sup>



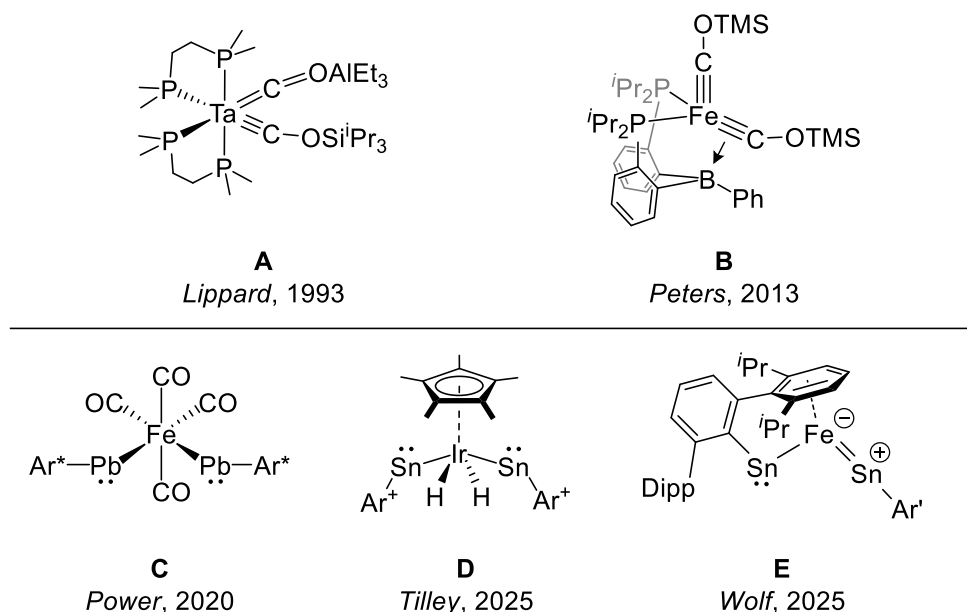
**Schema 4.** Literaturbekannte Synthesestrategien zur Darstellung von Übergangsmetalltetrylidinen ( $\text{E}$  = Gruppe 14-Element;  $[\text{M}]$  = Übergangsmetallfragment mit Ligandensphäre;  $\text{X}$  = Halogenid bzw. Hydrid;  $\text{R}$  = organischer Rest;  $\text{L}$  = Ligand).<sup>[174]</sup>

So wie Übergangsmetalltetrylene zeigen auch die Übergangsmetalltetrylidin-Verbindungen eine vielseitige Reaktivität in der Aktivierung kleiner Moleküle. Reaktionen mit Nukleophilen wie MeLi, (NEt<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>, (NMe<sub>4</sub>)Cl oder NHCs bestätigen dabei die erwartete Polarisierung der Metall-Tetrel-Dreifachbindung (M<sup>δ-</sup>-E<sup>δ+</sup>) in *Fischer*-Tetrylidinen.<sup>[145, 156, 177]</sup> Ein Dichlororheniumgermylidin reagiert mit den Nukleophilen Kohlenstoffmonoxid und Methylisonitril in einer ligandinduzierten 1,2-Wanderung eines Chlorids zu dem entsprechenden Rheniumchlorogermolen.<sup>[171]</sup> Oft beruht die Reaktivität von Übergangsmetalltetrylidinen auch auf der kooperativen Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem Tetrelliganden. Zu einer der meistuntersuchten Reaktionen gehört die [2+2]-Cycloaddition zwischen Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindungen und homo- sowie heteroatomaren Mehrfachbindungen. Edukte in diesen Reaktionen sind Alkine,<sup>[156, 172]</sup> Phosphaalkine,<sup>[172]</sup> Kohlenstoffdioxid,<sup>[3-4, 6-7]</sup> sowie Carbonylverbindungen wie Ketone,<sup>[156, 161]</sup> Aldehyde<sup>[178]</sup> und Ester.<sup>[156]</sup> Außerdem reagieren Übergangsmetalltetrylidine auch mit Carbodiimiden,<sup>[156, 161]</sup> Isocyanaten,<sup>[156]</sup> Aziden<sup>[156]</sup> und Diazoverbindungen.<sup>[156]</sup> *Tobita et al.* berichteten von den Reaktionen eines Wolframgermylidins mit einem Überschuss an α,β-ungesättigten Ketonen, in denen die Wolfram-Germanium-Dreifachbindung jeweils vollständig gebrochen und η<sup>3</sup>-Germoxallyl-Komplexe am Wolfram erhalten werden.<sup>[179]</sup> Neben der Reaktion mit Mehrfachbindungen konnte auch gezeigt werden, dass Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindungen mit polaren Einfachbindungen H-X (X = OH, OR, NH<sub>2</sub>) in Wasser, Alkoholen und Ammoniak reagieren. Während *Tobita* und *Filippou* dabei jeweils nur die Reaktion mit einem Äquivalent des entsprechenden Edukts beobachteten,<sup>[156, 178]</sup> konnte *Auer* das Produkt einer zweifachen Addition von Wasser an eine Cobalt-Zinn-Dreifachbindung isolieren.<sup>[3-4]</sup> Vergleichbare Reaktionen beobachtete auch *Manegold* in den Umsetzungen eines Rhodiumstannylidins mit Wasser, Phenol und Benzoesäure.<sup>[6]</sup> Außerdem konnte *Auer* zeigen, dass auch die Protonierung der [Co≡Sn]-Einheit zu dem entsprechenden Stannavinylation führt.<sup>[3-4]</sup> *Widemann* gelang die Addition von molekularem Wasserstoff an die schweren Rhodiumtetrylidine, welche im Fall des Rhodiumstannylidins teilweise reversibel ist.<sup>[1-2]</sup>

### 2.3.4 Übergangsmetallditetrylidine

Obwohl Übergangsmetallcarbine schon lange bekannt, und aufgrund ihrer vielfältigen Anwendung in der organischen Synthese und Katalyse intensiv untersucht worden sind, ist die verwandte Verbindungsklasse der Übergangsmetalldicarbide kaum erforscht.<sup>[128-136]</sup> Für diese Verbindungen, welche an einem Übergangsmetallzentrum zwei voneinander unabhängige, monovalente Carbinliganden aufweisen, gibt es in der Literatur nur zwei kristallographisch charakterisierte Beispiele von *Lippard* und *Peters* (Abbildung 4, A und B),<sup>[180-181]</sup> sowie einige von den Gruppe um *Filippou*, um *Agapie* und um *Richards* postulierte Molybdän- und Wolframdicarbide, die jedoch nicht strukturell charakterisiert werden konnten.<sup>[182-186]</sup> Die Gruppe um *Filippou* konnte zeigen, dass die postulierten Wolframdicarbide in Gegenwart eines Überschusses an Ethyl-Isonitril unter reduktiver Eliminierung beider Carbinliganden η<sup>2</sup>-koordinierte Alkinkomplexe am Wolfram ausbilden.<sup>[182-184]</sup> In allen

postulierten und vollständig charakterisierten Beispielen für Übergangsmetalldicarbene tragen die Carbinkohlenstoffatome stets einen Substituenten mit positivem mesomerem Effekt (beispielsweise Alkoholate oder Amine). Diese Substituenten machen die Formulierung des Carbins als ein Allen-Analogon möglich (vgl. Abbildung 4, **A**). Der Beitrag dieser mesomeren Form wird von den entsprechenden Autoren stets als signifikant eingestuft, was die Bindungsordnung der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung herabsenkt.<sup>[180-186]</sup>



**Abbildung 4.** Kristallographisch charakterisierte Literaturbeispiele für Übergangsmetalldicarbene (**A** und **B**), sowie Übergangsmetallkomplexe, in denen ein Übergangsmetall zwei voneinander unabhängige, monovalente Tetrelliganden aufweist (**C**, **D** und **E**) (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).<sup>[180-181, 187-189]</sup>

Die schweren Homologe dieser Verbindungsklasse, die Übergangsmetallditetrylidine, sind in der Literatur gänzlich unbekannt, wobei in den letzten Jahren einige verwandte heterotrinukleare Komplexe charakterisiert wurden. So berichtete die Gruppe um *Power* vor einigen Jahren von der Synthese des ersten Metalloditetrylens<sup>1</sup> (Abbildung 4, **C**), einer bis dahin unbekannten Verbindungsklasse, in der ein Übergangsmetallzentrum zwei einfachgebundene Organotetrel(II)-Liganden aufweist.<sup>[187]</sup> Die Synthese dieses Ferriodiplumbylens  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PbAr}^*)_2$  gelang dabei durch Umsetzung des Diplumbins  $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$  mit dem dinuklearen Eisencarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .<sup>[187]</sup> Ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse, ein Iridodistannylen, wurde jüngst von *Tilley et al.* publiziert. Das Iridodistannylen  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SnAr}^+)_2$  (Abbildung 4, **D**) konnte durch eine formale zweifache Deprotonierung an dem Tetrahydrid  $\text{Cp}^*\text{IrH}_4$  mittels zweier Äquivalente von  $\text{Ar}^+\text{Sn}\{\text{N}(\text{TMS})_2\}$  dargestellt werden.<sup>[188]</sup> In den beiden von *Power et al.* und *Tilley et al.* charakterisierten Übergangsmetallditetrylenen liegen, basierend auf den entsprechenden M-E-Bindungslängen sowie den Bindungswinkeln der C-E-M-Einheiten, Einfachbindungen zwischen den Metall- und Tetrelatomen vor.<sup>[187-188]</sup> Nur wenig früher

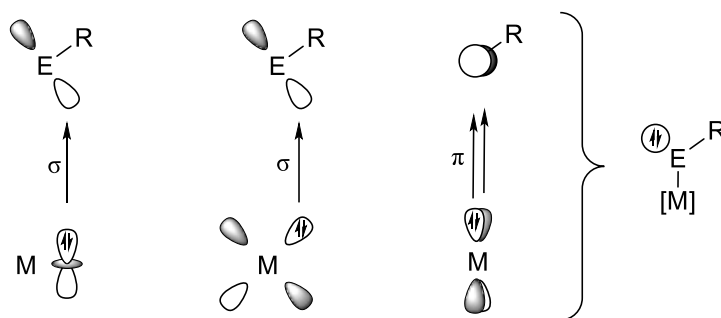
<sup>1</sup> Die Verbindungsklasse der Metallotetrylene wird in Kapitel 2.3.5 näher erläutert.

gelang der Gruppe um *Wolf* die Synthese des Eisenkomplexes  $\text{Fe}(\text{SnAr}')_2$  (Abbildung 4, **E**), in dem eines der beiden divalenten Zinnfragmente durch eine Doppelbindung an das Eisenzentrum gebunden ist, während das zweite Zinnfragment mit dem Eisenatom eine Ferriostannylen-Einheit ausbildet.<sup>[189]</sup> Die Darstellung dieses Komplexes gelang *Wolf et al.* durch eine zweifache Salzmetathese zwischen  $[\text{Li}(\text{DME})]_2[\text{Fe}(\text{COD})_2]$  und dem Organozinn(II)chlorid  $[\text{Ar}'\text{SnCl}]_2$ .<sup>[189]</sup> Dieser von *Wolf* charakterisierte Eisenkomplex ist der erste Übergangsmetallkomplex mit zwei an das Metall gebundenen niedervalenten Tetrelfragmenten, in dem die Autoren eine durchschnittliche Bindungsordnung der Übergangsmetall-Tetrel-Bindungen ( $\text{E} = \text{Si-Pb}$ ) größer eins diskutieren.

Neben den Übergangsmetallkomplexen, in denen das Übergangsmetall zwei monovalente Tetrelliganden koordiniert, gibt es in der Literatur viele Beispiele für andere heteromultinukleare Komplexe zwischen Übergangsmetallen und Gruppe 14-Elementen. Klassische Motive im Zentrum dieser Verbindungen sind dabei  $\text{M-E-M}'$ -Einheiten<sup>[154, 190-195]</sup> sowie vier- und sechsgliedrige Ringe, welche aus alternierenden Übergangsmetall- und Tetrelatomen aufgebaut sind.<sup>[196-200]</sup> Auf diese Komplexe soll hier allerdings nicht weiter eingegangen werden.

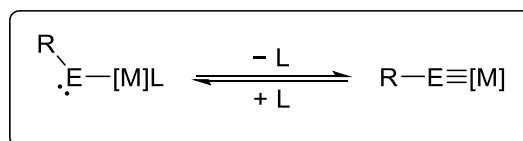
### 2.3.5 Metallotetrylene

Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, besteht die Dreifachbindung zwischen Übergangsmetall und Gruppe 14-Element in Übergangsmetalltetrylidinen aus einer  $\sigma$ -Hinbindung ausgehend von dem  $[\text{RE}]^+$ -Fragment sowie aus zwei  $\pi$ -Rückbindungen zwischen besetzten d-Orbitalen des Übergangsmetalls und den beiden vakanten p-Orbitalen des Tetrelfragments.<sup>[118-121]</sup> Je nach elektronischer Situation am Übergangsmetall kann es jedoch dazu kommen, dass dieses nicht als  $\sigma$ -Akzeptor für die Elektronen des  $[\text{RE}]^+$ -Fragments agieren kann. Damit es dennoch zur Bindungsbildung kommen kann, muss das Tetrelfragment seitlich (engl. *side-on*) an das Übergangsmetall binden. Die Bindung kommt dabei nach *Pandey* durch eine  $\sigma$ -artige Wechselwirkung zwischen den besetzten  $d_{z^2}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen des Metalls und einem vakanten, in der Ebene liegenden p-Orbital des Tetrels zustande.<sup>[119-120, 201-202]</sup> Die  $\pi$ -artige Wechselwirkung zwischen dem  $d_{xz}$ -Orbital des Metalls und dem vertikal zur Ebene stehenden p-Orbitalen des Tetrels leistet dabei nur einen geringen Beitrag zur Bindung (Schema 5).<sup>[119-120, 201-202]</sup> Es liegt also auch hier, analog zu Übergangsmetalltetrylidinen, eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen zwei geschlossenschaligen Fragmenten vor. Aus dieser Wechselwirkung ergibt sich für Metallotetrylene eine stark gewinkelte Struktur an dem Gruppe 14-Element ( $106.7\text{--}117.8^\circ$ ), welches zusätzlich zu den beiden Bindungspartnern ein freies Elektronenpaar aufweist.<sup>[119, 143, 175, 203]</sup>



**Schema 5.** Orbitalwechselwirkungen eines kationischen  $[RE]^+$ - und eines anionischen  $[M]^-$ -Fragment in Metallotetrylenen nach *Pandey* (E = Gruppe 14-Element; M/[M] = Übergangsmetallfragment / mit Ligandensphäre; R = organischer Rest).<sup>[119-120, 201-202]</sup>

Die ersten Metallotetrylene wurden von *Power* als Zwischenstufen in der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Synthese von Gruppe 6-Tetrylidinen durch nukleophile Substitution isoliert.<sup>[143, 175, 203]</sup> Erst durch die licht- oder temperaturinduzierte Abspaltung eines Carbonylliganden war die Ausbildung einer Dreifachbindung durch Neuordnung der Orbitalinteraktionen sowie einer Konformationsänderung möglich. Den Zusammenhang zwischen Ligandenumfeld am Übergangsmetall und der Bindungsordnung zwischen Metall und Gruppe 14-Element konnte *Manegold* im Zuge ihrer Dissertation veranschaulichen (Schema 6).<sup>[6]</sup>



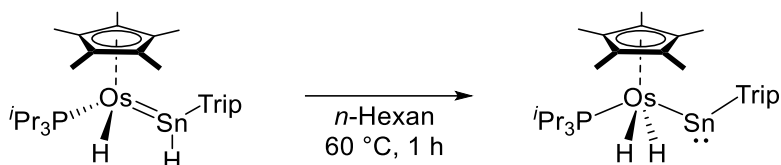
**Schema 6.** Schematische Darstellung des Wechsels zwischen Metallotetrylenen (links) und Metalltetrylidinen (rechts) in Abhängigkeit vom Ligandenumfeld am Übergangsmetall (E = Gruppe 14-Element; [M] = Übergangsmetallfragment mit Ligandensphäre; R = organischer Rest; L = Ligand).<sup>[6]</sup>

Durch Begasung eines Rhodiumgermylidins mit Kohlenstoffmonoxid erhielt sie durch Koordination dessen an das Rhodiumatom das entsprechende Rhodogermolen. Nach Austausch der Reaktionsatmosphäre gegen Argon konnte sie wiederum das Rhodiumgermylidin erhalten und damit erstmals ein System charakterisieren, in dem der ligandabhängige Wechsel zwischen Metallotetrylen und Metalltetrylidin reversibel ist.<sup>[6]</sup> Eine ähnliche, wenn auch nicht reversible Reaktion beobachtete *Filippou* bei der Umsetzung eines Chromsilylidins mit Kohlenstoffmonoxid, was zu dem analogen Chromosilylen führte.<sup>[140]</sup>

### 2.3.6 Übergangsmetall-Tetrel-Hydride

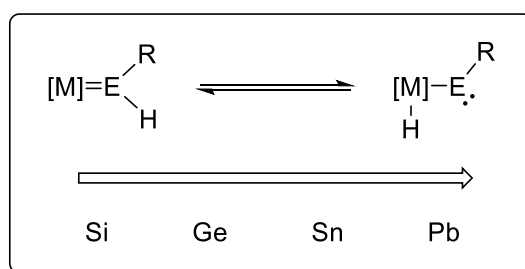
Etabliert durch die Arbeiten der Gruppen um *Tilley* und um *Tobita*, stellt diese Verbindungsklasse eine Schnittstelle zwischen den vorangegangenen Metallotetrylenen sowie den in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Übergangsmetalltetrylenen dar.<sup>[107, 157, 204-205]</sup> Grund dafür ist deren Fähigkeit, durch eine 1,2-Wanderung eines Wasserstoffatoms in die jeweils andere Spezies überführt werden zu können, was

durch Arbeiten von *Tilley* an Ruthenium- und Osmiumsystemen bestätigt werden konnte.<sup>[206-208]</sup> Anhand dieser Systeme konnte er zeigen, dass abhängig von der Temperatur sowohl das Metallhydridotetrylen (Schema 7, links) als auch das Hydridometallotetrylen (Schema 7, rechts) isolierbar ist. *Widemann* und *Auer* aus der Gruppe von *Wesemann* konnten im Zuge ihrer Dissertationen an Wolfram- und Iridiumsystemen zeigen, dass eine 1,2-Wanderung eines Hydridliganden auch durch Einstrahlung von Licht induziert werden kann und das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Bindungsmodi durch Licht und Temperatur gesteuert werden kann.<sup>[1, 3, 5, 74]</sup>



**Schema 7.** 1,2-Wanderung eines Wasserstoffatoms an einem Osmiumhydridostannylene (links) zur Ausbildung eines Hydridoosmostannylens (rechts) (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl).<sup>[208]</sup>

Basierend auf den Arbeiten von *Tilley* und *Wesemann* kann eine qualitative Aussage bezüglich des Gleichgewichts zwischen den beiden Konstitutionsisomeren gemacht werden. So zeigt sich, dass Silicium und Germanium bevorzugt in Form eines Metallhydridotetrylens vorliegen, während deren schwere Homologe Zinn und Blei den Bindungsmodus des Hydridometallotetrylens präferieren (Schema 8).<sup>[5, 74, 206-208]</sup> Dies ist auf zwei Faktoren zurückzuführen. Aufgrund des *inert-pair effects* (vgl. Kapitel 2.2) nimmt mit steigender Ordnungszahl der Tetrele die Stabilität des freien Elektronenpaares am Tetrel im Hydridometallotetrylen zu und ist daher zunehmend weniger zur Bindungsbildung verfügbar. Außerdem weisen die leichten Gruppe 14-Elemente stärkere E–H-Bindungen auf als die schweren Homologen.<sup>[209]</sup>



**Schema 8.** Gleichgewicht zwischen zwei Strukturisomeren der Übergangsmetall-Tetrel-Hydridverbindungen: Während bei den leichten Gruppe 14-Elementen eher die Form des Metallhydridotetrylens  $[M]=EHR$  (links) beobachtet wird, zeigen die schweren Homologen vermehrt das Hydridometallotetrylenmotiv  $[M](H)-\ddot{E}R$  (rechts) (E = Gruppe 14-Element;  $[M]$  = Übergangsmetallfragment mit Ligandensphäre; R = organischer Rest).<sup>[206]</sup>

## 2.4 NMR-Spektroskopie der Gruppe 14-Elemente

Die NMR-Spektroskopie (NMR = engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, Kernspinresonanz) ist als analytische Routinemethode in der präparativen und molekularen Chemie aufgrund ihrer vielseitigen und vergleichsweise einfachen Anwendung von zentraler Bedeutung. Die Elemente der 14. Gruppe weisen jeweils mindestens ein NMR-aktives Isotop auf, was die NMR-Spektroskopie zu einer wertvollen Methode für die strukturelle Charakterisierung von elementorganischen Verbindungen der Tetrele macht. Während die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie eine wichtige Rolle in der (metall-) organischen Analytik spielen, hat die  $^{73}\text{Ge}$ -NMR-Spektroskopie aufgrund des niedrigen gyromagnetischen Verhältnisses ( $\gamma = -0.933 \cdot 10^{-7} \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ) sowie des hohen Kernspins ( $I = 9/2$ ) von  $^{73}\text{Ge}$  kaum eine Bedeutung.<sup>[82]</sup> Auf die wichtigsten Aspekte der für diese Arbeit relevanten  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie in Lösung soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Die entsprechenden Spektroskopiemethoden im Festkörper werden dabei außen vor gelassen.

Für das Element Zinn ist die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie aufgrund der hohen natürlichen Häufigkeit dieses Isotops etabliert. Neben  $^{119}\text{Sn}$  (natürliche Häufigkeit: 8.58 %,  $I = 1/2$ ) weist Zinn zwei weitere NMR-aktive Kerne auf:  $^{117}\text{Sn}$  (7.61 %,  $I = 1/2$ ) und  $^{115}\text{Sn}$  (0.35 %,  $I = 1/2$ ).<sup>[210]</sup> Die chemischen Verschiebungen in  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren erstrecken sich über einen Bereich von etwa 6500 ppm (ca. 4000 ppm bis -2500 ppm). Die Verschiebung eines  $^{119}\text{Sn}$ -Signals ist unter anderem abhängig von den elektronischen Eigenschaften, der chemischen Umgebung und der Oxidationsstufe des entsprechenden Zinn-Kerns.<sup>[211-212]</sup> Am auffälligsten ist dabei die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Koordinationszahl am Zinn. Ist diese niedrig, werden Signale weit im Tieffeld beobachtet, während bei hohen Koordinationszahlen eine Hochfeldverschiebung der Signale zu beobachten ist.<sup>[211-212]</sup> So zeigt  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$  eine chemische Verschiebung von 3924 ppm und  $\text{Ar}^*\text{SnRh}(\text{PPh}_3)$  ein Signal bei 3112 ppm, während das formal zehnfach koordinierte  $\text{Cp}_2\text{Sn}$  ein Signal bei -2199 ppm aufweist.<sup>[1-2, 212-213]</sup> Für Übergangsmetallstannylidine werden Zinn-Verschiebungen im mittleren Bereich beobachtet ( $\text{Rh}\equiv\text{Sn}$ : 1149 ppm,<sup>[1-2]</sup>  $\text{Co}\equiv\text{Sn}$ : 1100 ppm,<sup>[4]</sup>  $\text{Mo}\equiv\text{Sn}$ : 1040 ppm,<sup>[149]</sup>  $\text{Nb}\equiv\text{Sn}$ : 830 ppm<sup>[138]</sup>). Neben der chemischen Verschiebung ist auch die Kopplung der Zinn-Kerne zu anderen NMR-aktiven Kernen wie  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  in den entsprechenden NMR-Spektren als sogenannte Zinnsatelliten zu erkennen. Das Erscheinungsbild dieser sowie deren Kopplungskonstanten geben wichtige Hinweise, die zur strukturellen Aufklärung herangezogen werden können.

Anders als Zinn besitzt Blei nur einen einzigen NMR-aktiven Kern,  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = 1/2$ ), welcher eine natürliche Häufigkeit von 22.6 % besitzt.<sup>[214]</sup>  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren zeigen einen nochmals größeren Verschiebungsbereich als  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren. Hier erstreckt sich der Verschiebungsbereich über etwa 17 000 ppm (ca. 11 000 ppm bis -6000 ppm). Dabei lassen sich die bei der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie beobachteten Trends auf die  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie übertragen: Bleikerne mit niedrigen Koordinationszahlen zeigen meist Signale weit im Tieffeld ( $\text{Ar}^*\text{PbW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ : 9374 ppm<sup>[215]</sup>), während hohe Koordinationszahlen zu einer starken Hochfeldverschiebung führen ( $\text{Cp}_2\text{Pb}$ : -5030 ppm<sup>[214]</sup>).

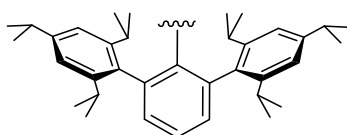
Aufgrund der ähnlichen Trends in der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektroskopie zeigen die Verschiebungen von zueinander analogen Verbindungen eine Korrelation der chemischen Verschiebungen in den entsprechenden Heterokern-NMR-Spektren. So zeigt sich, dass die chemische Verschiebung von Pb(IV)-Verbindungen durch die Formel  $\delta(^{207}\text{Pb}) = 2.43 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}) + 34$  abgeschätzt werden kann, während der erwartete Verschiebungsbereich einer Pb(II)-Verbindung durch  $\delta(^{207}\text{Pb}) = 3.30 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}) + 2336$  ppm näherungsweise vorhergesagt werden kann.<sup>[211, 214]</sup>



### 3 Vorarbeiten und Motivation

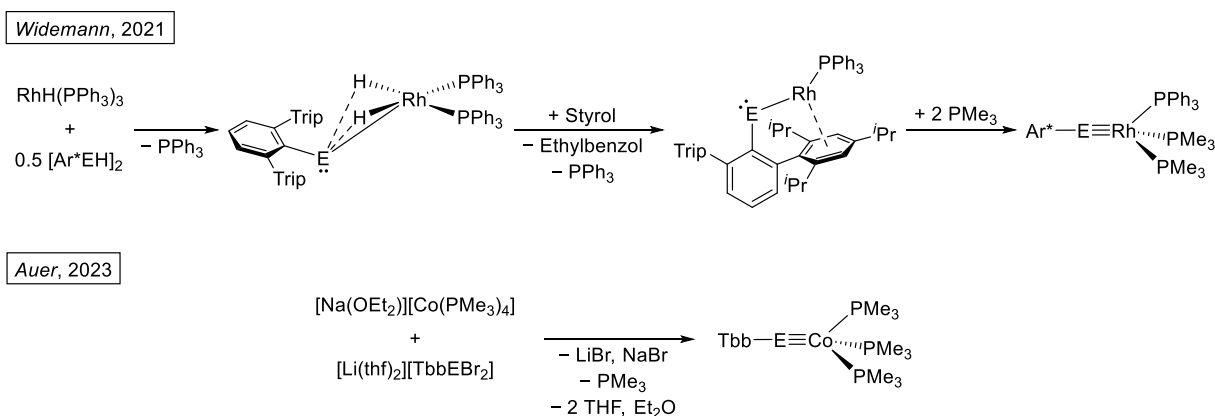
Diese Arbeit baut auf den Dissertationen von *Max Widemann*,<sup>[1]</sup> *Maximilian Auer*<sup>[3]</sup> und *Johanna Manegold*<sup>[6]</sup> auf, die am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Lars Wesemann* angefertigt wurden.

Zur kinetischen Stabilisierung von niedervalenten Gruppe 14-Element-Verbindungen hat sich in der Literatur sowie in den oben genannten Arbeiten der von der Gruppe um *Power* etablierte, sterisch anspruchsvolle Ligand *Ar\** (Abbildung 5) bewährt.<sup>[216]</sup> Aufbauend darauf wird der Terphenylligand auch in dieser Arbeit verwendet.



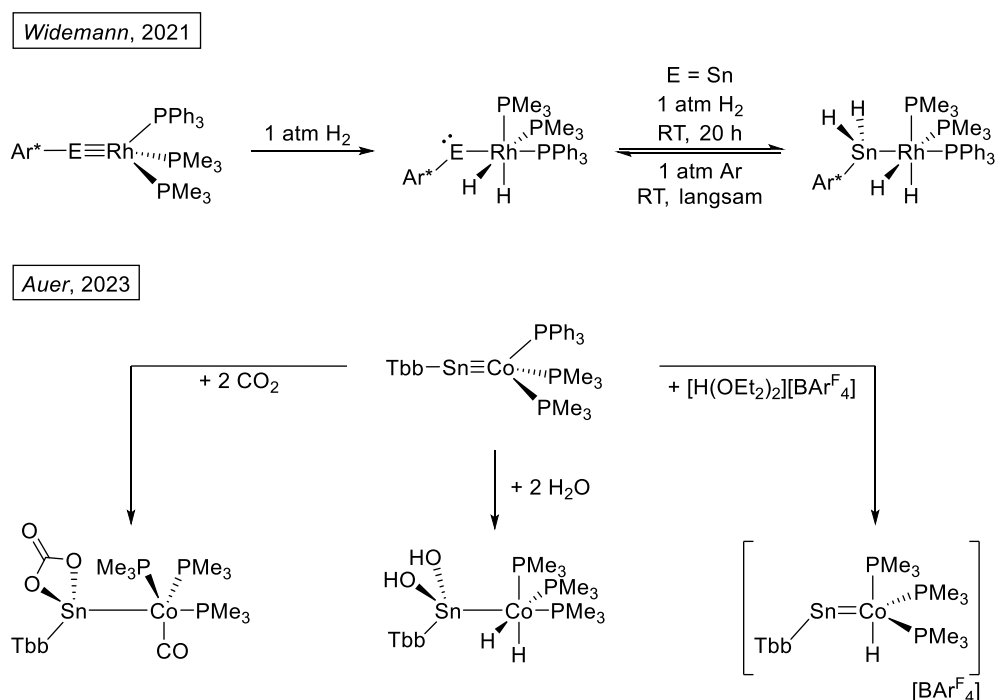
**Abbildung 5.** Der sterisch anspruchsvolle Terphenylligand *Ar\**.

Im Rahmen seiner Dissertation synthetisierte *Widemann* erstmals Gruppe 9-Tetrylidine (Schema 9, oben).<sup>[1-2]</sup> Die Darstellung der Rhodiumtetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) gelingt durch Umsetzung der Organotetrel(II)hydride  $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$  mit dem Rhodiumkomplex  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3$ , wobei die Dihydridorhodotetrylene  $\text{Ar}^*\text{E}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2$  erhalten werden. Die Rhodium-gebundenen Wasserstoffatome dieser Verbindungen können unter Eliminierung eines Triphenylphosphan-Liganden in einer reduktiven Transferhydrierung auf Styrol übertragen werden. In einem letzten Schritt wird die  $\eta^6$ -Koordination eines der Trip-Substituenten des Terphenylliganden an das Rhodiumatom durch Zugabe von Trimethylphosphan gelöst, wodurch die Tetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) erhalten werden (Schema 9, oben).<sup>[1-2]</sup> Die Synthese des Germaniumanalogons gelingt auf diesem Weg nicht.



**Schema 9.** Synthese der Rhodiumtetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  und der Cobalttetrylidine  $\text{TbbE}=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  nach *Widemann* und *Auer* ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{Tbb} = 4\text{-tert-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl}$ ).<sup>[1-4]</sup>

Weitere Gruppe 9-Tetrylidine konnten kurz darauf auch von *Auer* dargestellt und charakterisiert werden (Schema 9, unten). Dazu wird  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  mittels Natrium reduziert, und die so erhaltene nukleophile Cobalt-Spezies  $[\text{Na}(\text{OEt}_2)][\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$  mit den Tbb-substituierten Tetrelaten  $[\text{Li}(\text{thf})_2][\text{TbbEBr}_2]$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) umgesetzt. Durch nukleophile Substitution werden so die Cobalttetrylidine  $\text{TbbE}=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) erhalten.<sup>[3-4]</sup> Wird analog dazu das Organogermanium(II)bromid  $[\text{TbbGeBr}]_2$  bzw. -chlorid  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  mit dem Nukleophil  $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]^-$  umgesetzt, kann eine Redoxreaktion beobachtet werden. Produkt dieser ist nicht das Cobaltgermylidin, sondern das phosphan-stabilisierte Digermen  $\text{TbbGe}=\text{Ge}(\text{PMe}_3)\text{Tbb}$  sowie das in der Reaktion mit dem  $\text{Ar}^*$ -substituierten Germylen isolierte blaue  $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ .<sup>[3]</sup>



**Schema 10.** Reaktivität der Rhodiumtetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) gegenüber Wasserstoff sowie die Reaktionen des Cobaltstannylidins  $\text{TbbSn}=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  mit Kohlenstoffdioxid, Wasser und  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BARF}_4]$ .<sup>[1-4]</sup>

*Widemann* und *Auer* konnten zeigen, dass die Tetrylidine der Gruppe 9 eine interessante Reaktivität gegenüber unterschiedlichen kleinen Molekülen aufweisen. Die Rhodiumtetrylidine des Zinns und Bleis reagieren in oxidativen Additionsreaktionen mit molekularem Wasserstoff. Während das Rhodiumplumbylidin mit nur einem Äquivalent  $\text{H}_2$  zu dem Dihydridorhodoplumbylen reagiert, ist bei dem Zinnanalogon neben der einfachen Addition auch eine reversible, zweite Addition von molekularem Wasserstoff zu beobachten, welche zu  $\text{Ar}^*(\text{H})_2\text{Sn}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  führt. Wird die Wasserstoff-Atmosphäre durch Argon ersetzt, ist eine langsame Rückreaktion zu  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Rh}(\text{H}_2)(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  zu beobachten (Schema 10, oben).<sup>[1-2]</sup> Das Cobaltstannylidin  $\text{TbbSn}=\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  reagiert mit kleinen Molekülen wie Kohlenstoffdioxid und Wasser. In der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid kann die Reduktion von einem Äquivalent  $\text{CO}_2$  zu Kohlenstoffmonoxid

beobachtet werden, welches im Produkt an das Cobaltatom koordiniert, während der aus einem zweiten Äquivalent  $\text{CO}_2$  gebildete Carbonat-Ligand an das oxidierte Zinnatom bindet (Schema 10, unten).<sup>[4]</sup> Außerdem reagiert das Cobaltstannylidin mit zwei Äquivalenten Wasser. In dieser Reaktion wird je eine O–H-Bindung jedes Wassermoleküls kooperativ durch die Cobalt-Zinn-Einheit aktiviert, wodurch  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Co}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  als Produkt erhalten wird. Die beiden Hydroxid-Gruppen sind dabei an das Zinnatom gebunden, während an dem Cobalt zwei Hydride gefunden werden.<sup>[4]</sup> Ergänzend konnte *Auer* zeigen, dass das Cobaltstannylidin mittels *Brookharts* Säure  $[\text{H}(\text{OEt}_2)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]^{[217]}$  protoniert werden kann, wobei das Stannavinylkation  $[\text{TbbSn}=\text{CoH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  erhalten wird (Schema 10, unten).<sup>[4]</sup>

Außerdem gelang *Auer* die Darstellung der analogen, Iridium-basierten Tetrelavinylkationen  $[\text{ArE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Tbb}$ ) durch Halogenidabstraktion an den Iridiumtetrylenen  $\text{ArXE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Diese Verbindungen können als die protonierten Formen der bislang nicht literaturbekannten Iridiumtetrylidine interpretiert werden und zeigen ebenfalls eine hohe Reaktivität in der kooperativen Bindungsaktivierung. So reagieren die Kationen mit jeweils einem Äquivalent Ammoniak, Hydrazin, Wasser, Chlorwasserstoff oder molekularem Wasserstoff.<sup>[3, 5]</sup>

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung der bislang unbekannten Iridiumtetrylidine der Elemente Germanium, Zinn und Blei, um so die Verbindungsklasse der Gruppe 9-Tetrylidine zu erweitern. Die neu dargestellten Verbindungen sollen anschließend hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen sowie gegenüber unterschiedlichen Metallverbindungen untersucht werden. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Gegenüberstellung unterschiedlicher Reaktivitäten innerhalb der Gruppe 9-Tetrylidine, um so Reaktivitätsunterschiede in Abhängigkeit der beteiligten Gruppe 14-Elemente und Übergangsmetalle herauszuarbeiten. Des Weiteren sollen unterschiedliche Ansätze zur Synthese von heterotrinuklearen Komplexen untersucht werden, um so Zugang zu bisher unbekannten Bindungsmodi zu erhalten. Auch diese werden anschließend auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

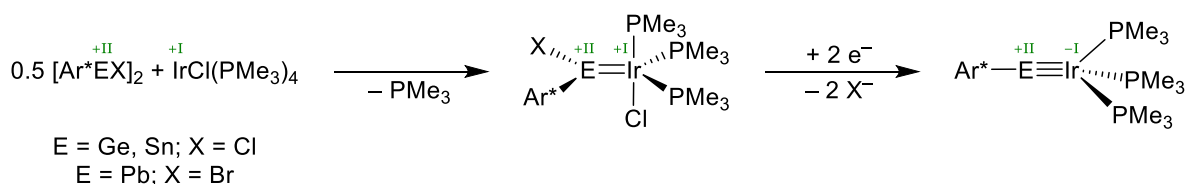
Anmerkung: Teile dieses Kapitels wurden bereits in den Journalen *Angewandte Chemie International Edition*<sup>[7, 9]</sup> und *Inorganic Chemistry Frontiers*<sup>[8]</sup> veröffentlicht.

### 4.1 Tertrylidine der Gruppe 9

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, konnte *Widemann* Dihydridorhodotetrylene durch reduktive Transferhydrierung unter Verwendung von Styrol, gefolgt von der Zugabe von Trimethylphosphan in die entsprechenden Rhodiumtertrylidine des Zinns und Bleis überführen und so erstmals Gruppe 9-Tetrylidine darstellen. Das Rhodiumgermylidin kann auf diesem Weg nicht synthetisiert werden.<sup>[1-2]</sup> Wenig später gelang auch *Auer* die Synthese zweier Gruppe 9-Tetrylidine. Durch Umsetzung der Tbb-substituierten Tetrelate des Zinns und Bleis mit dem Cobalt-nukleophil  $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]^-$ , welches er durch Reduktion des  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  mit Natrium darstellen konnte, erhielt er als Produkt einer Salzmetathese das entsprechende Cobaltstannylid und -plumbylidin. Auch hier gelang die Synthese eines Germylidins nicht.<sup>[3-4, 218]</sup>

#### 4.1.1 Strategie zur Synthese von Iridiumtertrylidinen

Die strukturelle Betrachtung der bereits bekannten Gruppe 9-Tetrylidine von *Widemann* und *Auer* unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Bindungssituation in *Fischer*-Tetrylidinen legt nahe, dass sich diese Verbindungen allgemein aus einem  $[\text{ArE}]^+$ -Fragment ( $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Tbb}$ ) und einem  $[\text{M}(\text{PR}_3)_3]^-$ -Fragment ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) zusammensetzen, die über eine Dreifachbindung miteinander verbunden sind. Das Gruppe 9-Metall hat dabei stets die Oxidationsstufe  $-I$  und damit eine  $d^{10}$ -Valenzelektronenkonfiguration, was die Ausbildung von zwei  $\pi$ -Rückbindungen in die am Tetrelatom lokalisierten, vakanten p-Orbitale begünstigt. Diese Oxidationsstufe macht deutlich, wie wichtig die reduktive Transferhydrierung bei der Synthese der Rhodiumtertrylidine bzw. die initiale Reduktion der Cobalt-Vorstufe für die Ausbildung der Cobalt-Tetrel-Dreifachbindungen ist. Basierend auf diesen Beobachtungen und Überlegungen sowie den bereits literaturbekannten Synthesewegen für Übergangsmetalltertrylidine (vgl. Schema 4) wurde eine Synthesestrategie zur Darstellung von Iridiumtertrylidinen entwickelt.

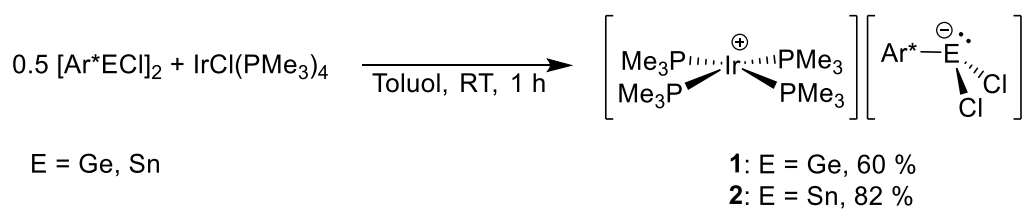


**Schema 11.** Synthesestrategie zur Darstellung von schweren Iridiumtertrylidinen.

Entsprechend dieser Strategie sollen zunächst die Organotetrel(II)halogenide  $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{E} = \text{Pb}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$ ) mit  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  umgesetzt werden, um durch Koordination des Tetrylens an das Iridium die jeweiligen Übergangsmetalltetrylene  $\text{Ar}^*\text{XE}=\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$  zu erhalten. Diese Dihalogenid-Spezies sollen anschließend mit Reduktionsmitteln wie Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) oder dem  $\text{Mg}(\text{I})$ -Reagenz  $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2$  ( $^{\text{Mes}}\text{NacNac} = [\{(\text{Mes})\text{NC}(\text{Me})\}_2\text{CH}]^-$ ;  $\text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl) zu den Iridiumtetrylidinen des Germaniums, Zinns und Bleis reduziert werden (Schema 11).<sup>[219-220]</sup>

#### 4.1.2 Synthese von ionischen Zwischenstufen

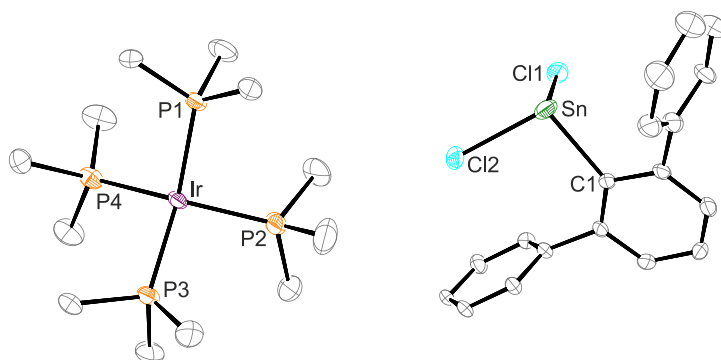
Zur Darstellung der Iridiumtetrylidine entsprechend dem zuvor formulierten Syntheseansatz (Schema 11) werden das Germylen und Stannylene  $[\text{Ar}^*\text{ECl}]_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) jeweils mit zwei Äquivalenten des  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  eingewogen und unter Rühren mit Toluol versetzt. Über einen Zeitraum von einer Stunde wird in beiden Reaktionsansätzen die Bildung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet (Schema 12).



**Schema 12.** Synthese der ionischen Zwischenstufen  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{ECl}_2]$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**1**),  $\text{Sn}$  (**2**)).

Um die in Toluol schwer löslichen Produkte  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{ECl}_2]$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**1**),  $\text{Sn}$  (**2**)) zu charakterisieren, wird das Toluol unter vermindertem Druck entfernt und die Rohprodukte mit *n*-Pentan gewaschen. Die filtrierten Diethylether-Extrakte der orangefarbenen Feststoffe werden unter vermindertem Druck eingengt und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gelagert, wodurch jeweils orangefarbene Kristalle erhalten werden können. Während die Molekülstruktur von Verbindung **2** im Festkörper mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt werden konnte, wurde für das Germaniumanalogon **1** aufgrund mangelnder Kristallqualität lediglich ein Nachweis der Konnektivität erhalten. Die Molekülstruktur von  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$  (**2**) ist in Abbildung 6 dargestellt und zeigt das Produkt eines Chloridtransfers von dem Iridiumkomplex auf das Zinn, in dem kein Kontakt zwischen dem Iridium- und dem Zinnatom vorliegt. Ein ähnliches Phänomen konnte auch die Gruppe um *Westerhausen* bei dem Iridiumkomplex  $\text{IrCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$  beobachten. Auch hier kann im Festkörper kein Kontakt zwischen dem Iridiumatom des  $[\text{Ir}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$ -Fragments und dem Chlorid gefunden werden.<sup>[221]</sup> Mit einer Winkelsumme von  $371.7^\circ$  liegt das Iridiumatom in Verbindung **2** verzerrt quadratisch planar koordiniert vor. Ein vergleichbares Koordinationsmotiv ist für das  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$ -Kation bereits mit den Anionen  $[\text{BPh}_4]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$  bekannt.<sup>[222-223]</sup> Außerdem gibt es Beispiele für analoge Komplexe, in denen das Iridiumatom durch zwei bidentate Phosphanliganden verzerrt

quadratisch planar koordiniert wird.<sup>[224-225]</sup> Das Zinnatom in Verbindung **2** weist aufgrund des freien Elektronenpaars eine trigonal pyramidale Koordinationsumgebung auf. Vergleichbare Koordinationen des Tetrelements werden bei dem Tbb-substituierten Tetrelaten  $[\text{K}([2.2.2]\text{Kryptand})][\text{TbbGeBr}_2]$ <sup>[226]</sup> und  $[\text{Li}(\text{thf})_2][\text{TbbEBr}_2]$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[3, 227]</sup> sowie den Dihydridoanionen  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{Ar}^*\text{EH}_2]$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>[61]</sup> beobachtet.

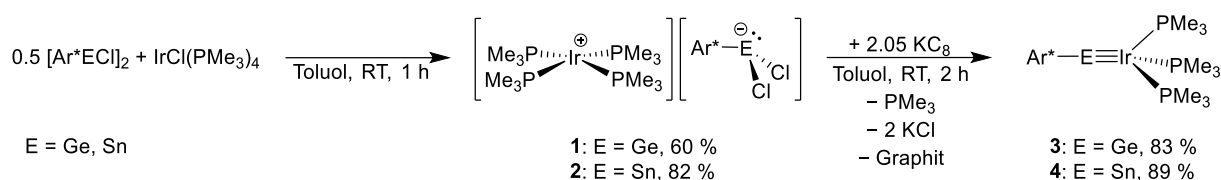


**Abbildung 6.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$  (**2**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle liegen zwei kristallografisch unabhängige Moleküleinheiten vor, von denen nur eine dargestellt ist. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und kokristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-P1 2.3040(9), Ir-P2 2.2827(11), Ir-P3 2.2897(10), Ir-P4 2.2905(10), Sn-C1 2.268(3), Sn-Cl1 2.5150(11), Sn-Cl2 2.4746(11), C1-Sn-Cl1 92.01(9), C1-Sn-Cl2 100.21(9), Cl1-Sn-Cl2 95.82(4), P1-Ir-P2 93.32(4), P2-Ir-P3 93.42(4), P3-Ir-P4 92.88(4), P4-Ir-P1 92.06(4).

Bei Raumtemperatur ist eine langsame unselektive Zersetzung der Verbindungen **1** und **2** zu beobachten. Aufgrund dessen wird die NMR-spektroskopische Vollcharakterisierung bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, was zu einer Verbreiterung der NMR-Signale führt. Die NMR-Spektren sind weitestgehend unauffällig und weisen die erwarteten Signale für die Phosphan- und den Terphenylliganden auf. Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 191 ppm zu erkennen, welches damit im Bereich ähnlich koordinierter Zinnatome liegt ( $\{1,2,3,4\text{-(Pip)}_4\text{-C}_4\}\text{SnCl}_2$ : 162 ppm,<sup>[228]</sup>  $\{(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Me})_2\text{C}\}\text{SnCl}_2$ : 113 ppm,<sup>[229]</sup>  $[\text{Li}(\text{thf})_2][\text{TbbSnBr}_2]$ : 492 ppm<sup>[227]</sup>).

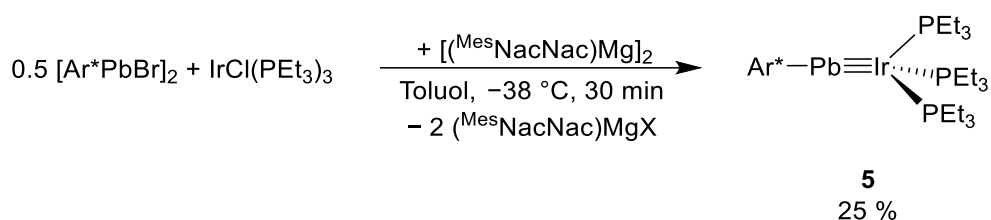
#### 4.1.3 Synthese von Iridiumtertrylidinen

Obwohl bei der Umsetzung der Organotetrel(II)halogenide mit  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  nicht die postulierten Iridiumtertrylene, sondern die ionischen Zwischenstufen **1** und **2** erhalten werden, werden diese entsprechend dem in Kapitel 4.1.1 formulierten Syntheseansatz *in situ* mit jeweils zwei Äquivalenten  $\text{KC}_8$  versetzt. Direkt nach Zugabe des Reduktionsmittels färben sich die Reaktionsgemische dunkelviolet (E = Ge) bzw. dunkelbraun (E = Sn) und die Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie deutet in beiden Fällen auf eine selektive Reaktion hin. Nach Aufarbeitung durch mehrmalige Extraktion und Filtration können die beiden Produkte  $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge (**3**), Sn (**4**)) aus gesättigten Toluol-Lösungen bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von dunkelvioletten bzw. dunkelbraunen Kristallen in hohen kristallinen Ausbeuten isoliert werden (Schema 13).



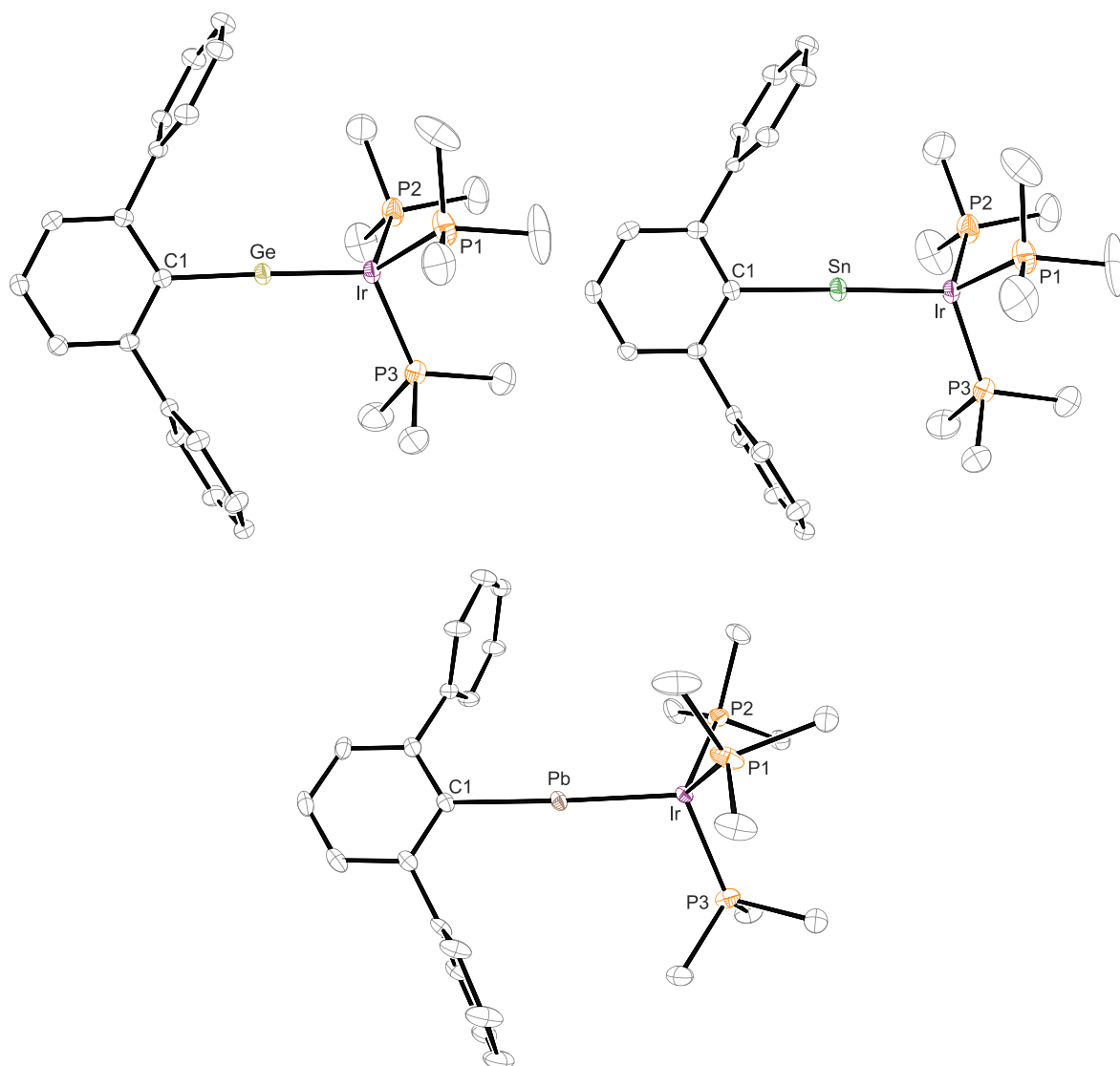
**Schema 13.** Synthese der Iridiumtetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E} \equiv \text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge (**3**), Sn (**4**)).

Die selektive Synthese eines Iridiumplumbylidins ist auf diesem Weg nicht möglich. Analoge Umsetzungen zu dem in Schema 13 dargestellten Syntheseweg unter Verwendung des Bromoplumbylens  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$  zeigen stets unselektive Reaktionen. Neben dem vermuteten Iridiumplumbylidin zeigen die NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen unter anderem die Bildung des von *Power et al.* charakterisierten Diplumbins  $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$  als Nebenprodukt.<sup>[230]</sup> Um die Bildung der Nebenprodukte zu verhindern und eine selektive Darstellung eines Iridiumplumbylidins zu ermöglichen, werden die Reaktionsbedingungen angepasst. Einerseits wird die Reduktion unter Lichtausschluss bei  $-38^\circ\text{C}$  unter Verwendung des Mg(I)-Reagenzes  $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2$  durchgeführt. Außerdem wird statt des  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  der entsprechende Triethylphosphan-Komplex  $\text{IrCl}(\text{PEt}_3)_3$  verwendet, welcher aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs der Phosphane nur drei Phosphanliganden trägt. Durch diese Änderungen kann eine selektivere Produktbildung erreicht werden, was die Isolierung des Iridiumplumbylidins erleichtert. Wird die Reaktion unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Anpassungen durchgeführt, kann das Iridiumplumbylidin  $\text{Ar}^*\text{Pb} \equiv \text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$  (**5**) nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Toluol bei  $-38^\circ\text{C}$  in Form brauner Kristalle erhalten werden (Schema 14).



**Schema 14.** Synthese des Iridiumplumbylidins  $\text{Ar}^*\text{Pb} \equiv \text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$  (**5**) (X = Cl, Br).

Die aus Toluol bei  $-38^\circ\text{C}$  erhaltenen Kristalle der Iridiumtetrylidine **3**, **4** und **5**, welche im Folgenden auch als  $[\text{Ir} \equiv \text{Ge}]$  **3**,  $[\text{Ir} \equiv \text{Sn}]$  **4** und  $[\text{Ir} \equiv \text{Pb}]$  **5** bezeichnet werden, sind für die Einkristall-Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie geeignet. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**) (oben links) und  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (oben rechts) in orthorhombischer Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , sowie von  $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**5**) (unten) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In den Elementarzellen von  $[\text{Ir}\equiv\text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** liegen jeweils zwei kristallographisch unabhängige Moleküleinheiten vor, von denen je nur eine dargestellt ist. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und, im Fall von  $[\text{Ir}\equiv\text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4**, kokristallisiertes Toluol, sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Ethylgruppen der Phosphanliganden in  $[\text{Ir}\equiv\text{Pb}]$  **5** sind zur besseren Übersicht zu Methylgruppen reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **3**: Ir-Ge 2.2087(3), Ge-C1 1.985(2), Ir-P1 2.2524(8), Ir-P2 2.2440(7), Ir-P3 2.2489(7), C1-Ge-Ir 178.09(7), Ge-Ir-P1 116.46(2), Ge-Ir-P2 112.98(2), Ge-Ir-P3 114.324(19); Verbindung **4**: Ir-Sn 2.3909(3), Sn-C1 2.178(4), Ir-P1 2.2418(12), Ir-P2 2.2363(12), Ir-P3 2.2442(11), C1-Sn-Ir 177.79(10), Sn-Ir-P1 114.65(4), Sn-Ir-P2 111.38(3), Sn-Ir-P3 112.25(3); Verbindung **5**: Ir-Pb 2.47426(13), Pb-C1 2.277(2), Ir-P1 2.2653(7), Ir-P2 2.2616(7), Ir-P3 2.2695(7), C1-Pb-Ir 177.17(7), Pb-Ir-P1 114.58(2), Pb-Ir-P2 107.30(2), Pb-Ir-P3 108.80(2).

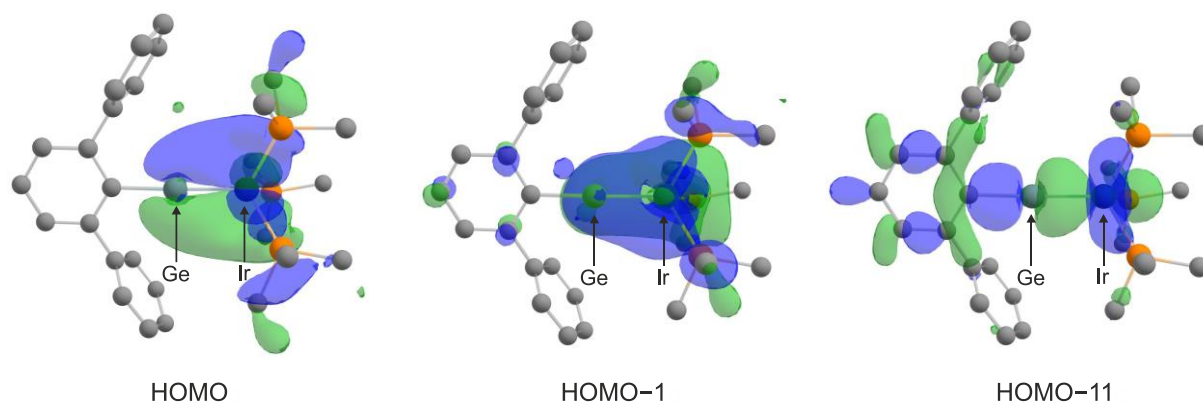
Die drei isostrukturellen Molekülstrukturen der Iridiumtertrylidine **3**, **4** und **5** offenbaren die für Übergangsmetalltertrylidine charakteristischen, nahezu linearen Koordinationswinkel der C-E-Ir-Einheiten von  $178.09(7)^\circ$  (**3**),  $177.79(10)^\circ$  (**4**) und  $177.17(7)^\circ$  (**5**).<sup>[126-127]</sup> Diese sind vergleichbar mit den C-E-M-Bindungswinkeln der Cobalt- und Rhodiumtertrylidine von *Widemann*, *Auer* und *Manegold* ( $173.39(6)$ – $177.95(7)^\circ$ ).<sup>[1-4, 6-7]</sup> Die Iridiumatome sind jeweils tetraedrisch von dem Tetrelfragment und

den drei Phosphanliganden koordiniert. Alle drei Tetrylidine weisen die jeweils kürzesten, literaturbekannten Ir-E-Bindungslängen zwischen den entsprechenden Elementen auf. Die Ir-Ge-Bindungslänge in dem Germylidin **3** von 2.2087(3) Å ist vergleichbar mit den von Auer beobachteten Bindungslängen in dem Iridiumgermylen  $\text{TbbBrGe=IrH(PMe}_3)_3$  (Ir-Ge: 2.2879(3) Å) und dem kationischen Germavinylkomplex  $[\text{Ar}^*\text{Ge=IrH(PMe}_3)_3]^+$  (Ir-Ge: 2.225(2) Å).<sup>[3, 5]</sup> Analog dazu kann die Ir-Sn-Bindungslänge von 2.3909(3) Å in  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** mit dem von Auer beobachteten interatomaren Abstand in dem Stannavinylkation  $[\text{TbbSn=IrH(PMe}_3)_3]^+$  (Ir-Sn: 2.4135(5) Å) verglichen werden.<sup>[3, 5]</sup> Nach bestem Wissen des Autors gibt es in der Literatur nur vier strukturell charakterisierte Beispiele für Bindungen zwischen Iridium und Blei. In diesen Verbindungen werden Ir-Pb-Bindungslängen im Bereich von 2.855(2)–3.117(1) Å in  $[\text{Ir}_2(\text{PbI})(\text{CO})_2\text{I}_2\{\mu-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)\text{AsPh}\}][\text{PF}_6]$ <sup>[231]</sup> bzw.  $[\text{ClPb}(\text{Krone-P}_2)\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}][\text{BPh}_4]$ <sup>[232]</sup> beobachtet, welche damit alle signifikant länger als die in  $[\text{Ir}\equiv\text{Pb}]$  **5** beobachtete Bindungslänge von 2.47426(13) Å sind.<sup>[231-234]</sup> Die nahezu linearen Koordinationswinkel an den Tetrelatomen sowie die kurzen Iridium-Tetrel-Bindungen in den Verbindungen **3**, **4** und **5** legen die Formulierung einer Dreifachbindung in diesen Komplexen nahe.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der drei Tetrylidine spricht in allen drei Fällen für eine Übereinstimmung der jeweiligen Strukturen im Festkörper mit denen in Lösung. So zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren jeweils nur einen Signalsatz für die Terphenylliganden und die Phosphanliganden. In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren ist jeweils nur ein Signal zu erkennen, wobei dieses im Fall des Stannylidins **4** und Plumbylidins **5** aufgrund der Kopplung der Phosphorkerne zu den NMR-aktiven Zinn- bzw. Bleikernen entsprechende Satelliten (<sup>2</sup>J<sub>119/117Sn-P</sub> = 520.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb-P</sub> = 198.2 Hz) aufweist. Bemerkenswert ist die chemische Verschiebung dieser Signale. Während die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale im Fall des Germylidins **3** und Stannylidins **4** bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung gefunden werden (**3**: –37.1 ppm, **4**: –34.9 ppm), ist die Phosphoresonanz des Plumbylidins **5** mit einer Verschiebung von 43.1 ppm stark tieffeldverschoben. Möglicherweise kann dieser Unterschied durch den SO-HALA-Effekt (engl. *Spin-Orbit Heavy-Atom on the Light Atom*) erklärt werden. Bei diesem kommt es aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen in sehr schweren Atomen (beispielsweise Pb(II) oder Tl(I)) zu starken Entschirmungseffekten und damit zu einer Tieffeldverschiebung der NMR-Signale von benachbarten, leichteren Kernen.<sup>[235-237]</sup> Neben dem SO-HALA-Effekt ist auch die unterschiedliche Substitution der Phosphanliganden als möglicher Grund für die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zu berücksichtigen, wenngleich experimentelle und quantenchemische Studien zeigen, dass der Substituenteneinfluss nicht groß genug ist, um die hier beobachtete Differenz von etwa 80 ppm zu erklären.<sup>[238-239]</sup> Der Schweratomeffekt des Bleis wirkt sich nicht nur auf die Phosphorkerne, sondern auch auf die *ipso*-Kohlenstoffatome der Terphenylliganden und deren chemische Verschiebungen in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren aus. Im Fall des Iridiumplumbylidins **5** zeigt dieses eine Resonanz bei 254.8 ppm, während die entsprechenden Kohlenstoffatome der leichteren Homologen chemische Verschiebungen von 171.8 ppm (**3**) und 187.5 ppm (**4**) aufweisen. Dieser Effekt wurde in Übergangsmetallplumbylidinen bereits beobachtet und dokumentiert.<sup>[148, 164]</sup>

Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** zeigt bei 908 ppm ein gut aufgelöstes Quartett mit einer Kopplungskonstante von 534 Hz, welche der beobachteten Kopplungskonstante der Zinnsatelliten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entspricht ( $^2J_{^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}-\text{P}} = 520.7$  Hz). Die Differenz von ca. 13 Hz zwischen den beiden Kopplungskonstanten ist darauf zurückzuführen, dass sich die Zinnsatelliten aus der Kopplung der Phosphor-Kerne zu den  $^{119}\text{Sn}$ - und den  $^{117}\text{Sn}$ -Kernen ergeben und damit ein Mittel dieser beiden Kopplungen repräsentieren. Die Quartett-Kopplung im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum basiert hingegen ausschließlich auf der Kopplung zwischen den  $^{119}\text{Sn}$ - und den  $^{31}\text{P}$ -Kernen und ist damit etwas größer als jene in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung der Zinnresonanz ist vergleichbar mit denen der Terphenyl-substituierten Gruppe 9-Stannylidine von *Auer* (Co: 1027 ppm),<sup>[4]</sup> *Manegold* (Rh: 1113 ppm)<sup>[6-7]</sup> und *Widemann* (Rh: 1149 ppm),<sup>[1-2]</sup> sowie mit denen der Stannylidine des Mangans (761 ppm)<sup>[170]</sup> und Niobs (830 ppm).<sup>[138]</sup> Entsprechend der empirischen Formel  $\delta(^{207}\text{Pb}) = 3.30 \cdot \delta(^{119}\text{Sn}) + 2336$  nach *Wrackmeyer* ergibt sich für das Iridiumplumbylidin **5** eine chemische Verschiebung von 5329 ppm in dem  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.<sup>[211, 214]</sup> Experimentell wird eine Bleiresonanz bei einer Verschiebung von 4543 ppm ( $\Delta_{\text{calc-exp}} = 786$  ppm) als breites Quartett beobachtet. Eine vergleichbare Differenz zwischen dem berechneten und experimentell bestimmten Wert der chemischen Verschiebung der Bleiresonanz wird auch bei literaturbekannten, zueinander isostrukturellen Übergangsmetalltetrylidinen des Zinns und Bleis beobachtet ( $\text{TbbE}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ :  $\Delta_{\text{calc-exp}} = 944$  ppm;  $\text{Ar}^*\text{E}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$ :  $\Delta_{\text{calc-exp}} = 399$  ppm).<sup>[1-4]</sup> Die Verschiebung der  $^{207}\text{Pb}$ -Resonanz von  $[\text{Ir}\equiv\text{Pb}]$  **5** liegt im Bereich literaturbekannter Übergangsmetallplumbylidine (Co: 5022 ppm, Rh: 5729 ppm, Mo: 4686 ppm).<sup>[2, 4, 149]</sup>

Basierend auf den im Festkörper ermittelten Molekülstrukturen wurden die Iridiumtetrylidine  $[\text{Ir}\equiv\text{Ge}]$  **3**,  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** und  $[\text{Ir}\equiv\text{Pb}]$  **5** mit Hilfe von DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) untersucht, um so ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur zu erhalten. Die kurzen Ir-E-Bindungslängen sowie die nahezu linearen C-E-Ir-Bindungswinkel werden durch Geometrieoptimierungen der Molekülstrukturen bestätigt. Die Molekülorbitale (MOs), welche die Iridium-Tetrel-Dreifachbindungen repräsentieren, sind für die Iridiumtetrylidine **3**, **4** und **5** qualitativ gleich. Die drei MOs mit bindendem Charakter zwischen Iridium und dem Gruppe 14-Element sind in Abbildung 8 exemplarisch für das Iridiumgermylidin **3** dargestellt und können analog in den DFT-Rechnungen des Stannylidins **4** und Plumbylidins **5** identifiziert werden.



**Abbildung 8.** Darstellung ausgewählter Molekülorbitale von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**). Das höchste besetzte Molekülorbital (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) und das HOMO-1 repräsentieren die beiden zueinander orthogonal stehenden  $\pi$ -Bindungen zwischen Germanium und Iridium, das HOMO-11 die  $\sigma$ -Bindung (Kontur-Wert = 0.03).

Entsprechend dem eingangs dargelegten Ansatz nach *Fischer* zur Beschreibung der Dreifachbindung von Übergangsmetalltetrylidinen (vgl. Kapitel 2.3.3) offenbaren die DFT-Rechnungen drei bindende Interaktionen zwischen dem Iridium- und dem Germaniumatom. Das höchste besetzte Molekülorbital (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) und das HOMO-1 (Abbildung 8, links und mitte) können als die beiden orthogonal zueinanderstehenden  $\pi$ -Rückbindungen des Iridiums zum Germanium interpretiert werden, während das HOMO-11 (Abbildung 8, rechts) die  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Atomen zeigt. Diese Ergebnisse stehen mit den theoretischen Studien von *Pandey* zur Natur von Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindungen im Einklang und bestätigen die postulierten Iridium-Tetrel-Dreifachbindungen in  $[\text{Ir}=\text{Ge}]$  **3**,  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** und  $[\text{Ir}=\text{Pb}]$  **5**.<sup>[118-120]</sup>

Neben den bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Iridiumatom und den Gruppe 14-Elementen können mit Hilfe von DFT-Rechnungen auch die heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Iridiumtetrylidine **3–5** in die entsprechenden Singulettfragmente  $[\text{Ar}^*\text{E}]^+$  und  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^-$  berechnet werden. Um eine Vergleichbarkeit der berechneten Werte zu gewährleisten, wurde die BDE des Iridiumplumbylidins auf Basis des hypothetischen Trimethylphosphan-substituierten Derivats  $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**5<sup>Me</sup>**) berechnet. Die Bindungsdissoziationsenergien (BDE [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] = 991.6 (**3**), 879.9 (**4**), 807.1 (**5<sup>Me</sup>**)) deuten an, dass die Iridium-Tetrel-Dreifachbindung mit steigender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements zunehmend leichter zu brechen und damit möglicherweise reaktiver wird.<sup>[240]</sup> Diese Hypothese wird durch Reaktivitätsuntersuchungen, auf welche an einem späteren Punkt (Kapitel 4.2) dieser Arbeit eingegangen werden soll, gestützt.

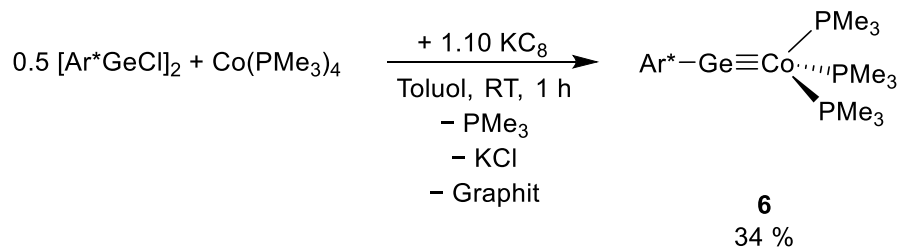
Die hier beschriebenen schweren Iridiumtetrylidine sind in der Literatur einzigartig und erweitern die Verbindungsklasse der Übergangsmetalltetrylidine, welche maßgeblich durch die Gruppen um *Filippou*, *Hadlington*, *Hashimoto*, *Tilley*, *Tobita*, *Power* und *Wesemann* etabliert wurde (vgl. Abbildung 3, Seite 11). Der in diesem Kapitel beschriebene Syntheseweg von Übergangsmetalltetrylidinen durch direkte Reduktion von *in situ* generierten Halogenidspezies ist ein neuartiger Zugang zu dieser Verbindungsklasse, wenngleich eine ähnliche Synthesestrategie zur

Darstellung der Ditetriline  $\text{ArEEAr}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}', \text{Tbb}$ ) sowie einer Bor-Bor-Dreifachbindung angewendet wurde.<sup>[174, 241-252]</sup> Ausgehend von einfach zugänglichen, literaturbekannten Edukten ermöglicht dieser Ansatz die Synthese von Gruppe 9-Tetrylidinen in hohen Reinheiten und Ansatzgrößen von bis zu 800 mg. Dies erlaubt eine ausführliche Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindungen, die in Kapitel 4.2 beschrieben werden soll.

#### 4.1.4 Synthese weiterer Gruppe 9-Tetrylidine

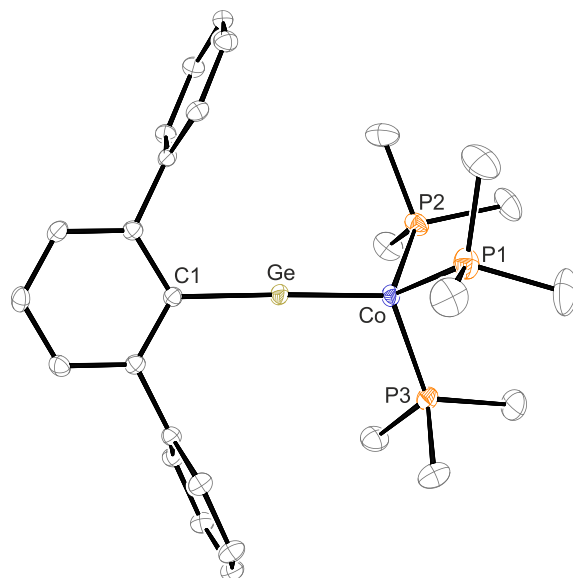
Analog zu dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Syntheseansatz für Gruppe 9-Tetrylidine gelang *Manegold* zeitgleich zu dieser Arbeit die Synthese des Rhodiumgermylidins  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ , welches durch den von *Widemann* beschriebenen Syntheseweg der reduktiven Transferhydrierung nicht zugänglich war.<sup>[6-7]</sup> So stand schließlich allein die Synthese und Charakterisierung eines Cobaltgermylidins aus, um dadurch die Gruppe der schweren Gruppe 9-Tetrylidine zu vervollständigen.<sup>[3-4]</sup>

Die Synthese des Cobaltgermylidins erfolgt durch direkte Zugabe von Kaliumgraphit zu einer Mischung des Germylens  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  mit  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  in Toluol. Auch hier ist sofort eine intensiv grüne Färbung zu erkennen. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung bei  $-38^\circ\text{C}$  kann  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  (**6**) in Form dunkelgrüner Kristalle in moderaten Ausbeuten erhalten werden (Schema 15).



**Schema 15.** Synthese des Cobaltgermylidins  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  (**6**).

Die dunkelgrünen Kristalle von  $[\text{Co}\equiv\text{Ge}]$  **6** sind zur röntgendiffraktometrischen Strukturanalyse geeignet. Die zu den Iridiumtetrylidinen isostrukturelle Molekülstruktur des Cobaltgermylidins **6** zeigt wie erwartet einen nahezu linearen Bindungswinkel am Germanium ( $176.85(3)^\circ$ ) und eine kurze Co-Ge-Bindungslänge von  $2.0999(2) \text{ \AA}$ , die vergleichbar mit den interatomaren Co-Ge-Abständen in dem Cobaltgermylen  $\text{TbbBrGe}=\text{Co}(\text{CO})\text{Cp}$  und dem Hydridogermylenkomplex  $\text{Ar}^*\text{GeHCo}(\text{PMe}_3)_3$  ( $2.1646(6) \text{ \AA}$  und  $2.1918(4) \text{ \AA}$ ) ist.<sup>[3, 5]</sup>



**Abbildung 9.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  (**6**) in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-Ge 2.0999(2), Ge-C1 1.9879(11), Co-P1 2.1518(4), Co-P2 2.1487(4), Co-P3 2.1523(4), C1-Ge-Co 176.85(3), P1-Co-Ge 116.035(13), P2-Co-Ge 112.798(13), P3-Co-Ge 112.849(12).

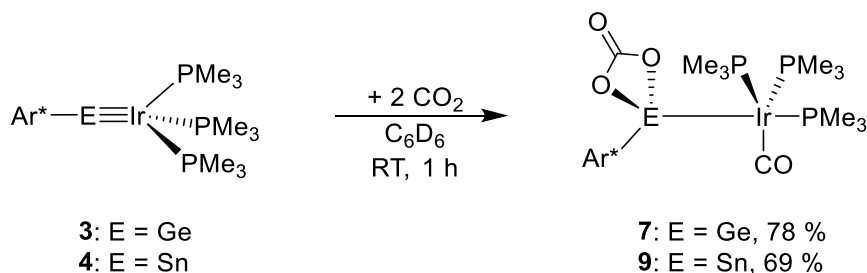
## 4.2 Reaktivitätsuntersuchungen

In der Literatur gibt es einige Berichte über Reaktivitätsuntersuchungen an Übergangsmetalltetrylidinen. Besonders die Aktivierungen kleiner Moleküle mit hetero- und homoatomaren Mehrfachbindungen sowie stark polarisierten Einfachbindungen stehen dabei im Mittelpunkt (vgl. Kapitel 4.3.3). Komparative Studien, die die Unterschiede im Reaktionsverhalten verschiedener Übergangsmetalltetrylidine hinsichtlich des Einflusses des Übergangsmetalls und Gruppe 14-Elements auf die Reaktivität evaluieren, sind nicht bekannt. Das folgende Kapitel befasst sich mit Reaktivitätsstudien, primär an den Iridiumtetrylidinen **3** und **4**, sowie mit der Untersuchung der Einflüsse des Übergangsmetalls und des Gruppe 14-Elements auf die Reaktivität.

### 4.2.1 Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid

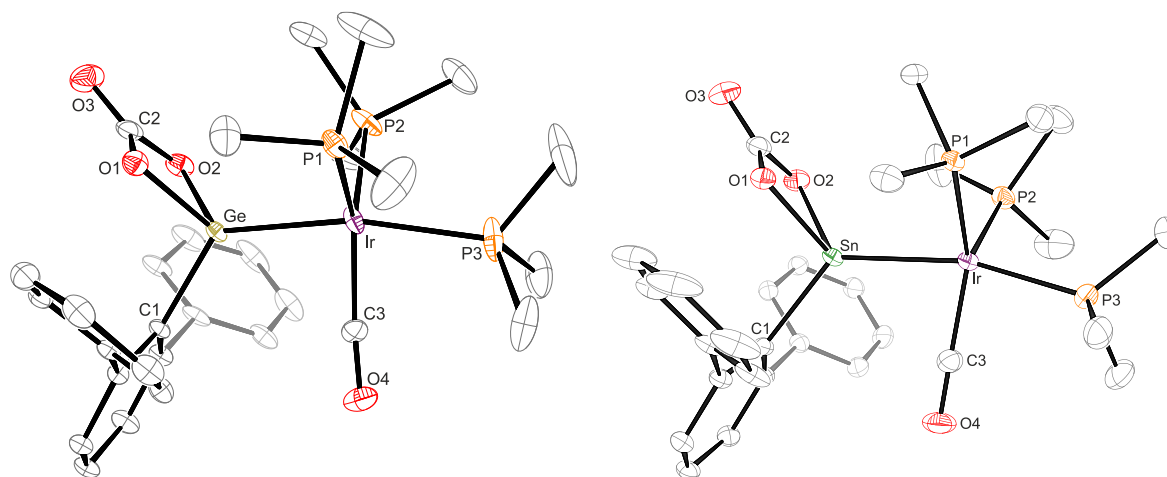
Reaktivitätsstudien an Gruppe 6-Silylidinen und -Germylidinen zeigen, dass die Dreifachbindungen dieser Tetrylidine mit Carbonylverbindungen wie Aldehyden, Ketonen oder Estern reagieren. In all diesen Reaktionen wird eine initiale [2+2]-Cycloaddition der Carbonylgruppe mit der Dreifachbindung postuliert<sup>[156, 178]</sup> oder das Produkt einer solchen Reaktion strukturell charakterisiert.<sup>[161]</sup> Auer beobachtet in der Umsetzung des Cobaltstannylidins  $\text{TbbSn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  mit Kohlenstoffdioxid eine Reaktion zu dem Produkt  $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O, O'}\text{-OCO}_2)\text{Sn-Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ . Auch für diese Reaktion wird eine zu Beginn auftretende [2+2]-Cycloaddition postuliert.<sup>[4]</sup>

Durch Austausch der Argonatmosphäre in *J. Young* NMR-Röhrchen können die Iridiumtetrylidine **3** und **4** in Lösung mit Kohlenstoffdioxid zur Reaktion gebracht werden. In beiden Fällen färbt sich die zuvor intensiv violette bzw. braune Reaktionslösung bereits nach einer Stunde hellgelb und NMR-spektroskopisch kann eine vollständige, selektive Reaktion bestätigt werden. Die kurz nach der Begasung durchgeführte Reaktionskontrolle zeigt im Fall des Iridiumstannylidins **4** die Bildung einer Zwischenstufe, die zu Produkt **9** weiterreagiert. Nach Aufarbeitung der gelben Reaktionslösungen können die beiden Produkte  $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O, O'}\text{-OCO}_2)\text{E-Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge (**7**), Sn (**9**)) durch Kristallisation aus *ortho*-Difluorbenzol bei  $-38^\circ\text{C}$  in Form gelber Kristalle erhalten werden (Schema 16).



**Schema 16.** Reaktion der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit je zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid zu den Produkten  $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O, O'}\text{-OCO}_2)\text{E-Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge (**7**), Sn (**9**)).

Die Verbindungen **7** und **9** sind Produkte von Redoxreaktionen. Das Gruppe 14-Element wird von der Oxidationsstufe +II in die Oxidationsstufe +IV oxidiert, während ein CO<sub>2</sub>-Molekül zu Kohlenstoffmonoxid reduziert wird, welches an das Iridium koordiniert. Im Zuge dessen reagiert ein weiteres Äquivalent CO<sub>2</sub> zu einem an das Gruppe 14-Element gebundenen Carbonat-Fragment. Damit sind die beiden Produkte isostrukturell zu dem von *Auer* charakterisierten Produkt der Reaktion des Cobaltstannylidins sowie den von *Manegold* charakterisierten Produkten der Reaktionen des Rhodiumgermylidins und -stannylidins mit zwei Äquivalenten CO<sub>2</sub>.<sup>[3-4, 6-7]</sup> Eine ähnliche Reaktion beobachtet auch die Gruppe um *Wolf* in der Umsetzung des Eisen-Zinn-Komplexes Fe(SnAr')<sub>2</sub> mit Kohlenstoffdioxid, in der ebenfalls ein Äquivalent Kohlenstoffmonoxid sowie ein Carbonatfragment entsteht. Während das Kohlenstoffmonoxid in dem von *Wolf et al.* charakterisierten Produkt wie auch in Verbindung **9** an das Übergangsmetall koordiniert, liegt der Carbonatligand in dem Eisenkomplex verbrückend zwischen zwei Zinnatomen vor.<sup>[189]</sup> Die Molekülstrukturen der beiden isostrukturellen Produkte **7** und **9** sind in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von Ar\*( $\eta^2$ - $\kappa^2$ -O,O'-OCO<sub>2</sub>)Ge–Ir(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**7**) in monokliner Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* und Ar\*( $\eta^2$ - $\kappa^2$ -O,O'-OCO<sub>2</sub>)Sn–Ir(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**9**) in triklinen Raumgruppe *P*1̄. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und kokristallisiertes *ortho*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **7**: Ir–Ge 2.4092(4), Ge–C1 1.987(3), Ge–O1 1.900(3), Ge–O2 1.905(3), Ir–P1 2.3473(10), Ir–P2 2.3504(11), Ir–P3 2.3267(11), Ir–C3 1.865(4), C2–O1 1.355(5), C2–O2 1.337(5), C2–O3 1.199(5), C3–O4 1.156(5), C1–Ge–Ir 126.57(10), O1–C2–O2 107.9(3), O1–Ge–O2 69.75(12), Ir–C3–O4 175.2(3); Verbindung **9**: Ir–Sn 2.57339(15), Sn–C1 2.1672(18), Sn–O1 2.0903(14), Sn–O2 2.0930(14), Ir–P1 2.3626(5), Ir–P2 2.3394(5), Ir–P3 2.3101(5), Ir–C3 1.872(2), C2–O1 1.341(2), C2–O2 1.335(3), C2–O3 1.218(3), C3–O4 1.160(3), C1–Sn–Ir 126.78(5), O1–C2–O2 111.17(17), O1–Sn–O2 63.71(6), Ir–C3–O4 179.11(19).

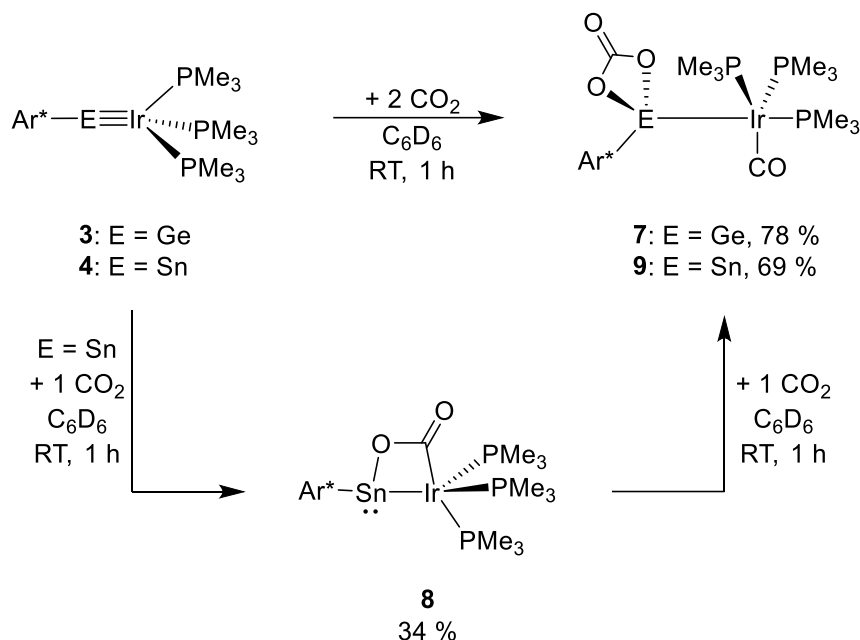
Das Iridiumatom ist in beiden Molekülstrukturen trigonal bipyramidal koordiniert, während die beiden Tetrelatome jeweils eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung aufweisen. Das Motiv der Carbonat-Koordination am Germanium ist in der Literatur nur in dem Rhodiumanalogon zu **7** von *Manegold* und in (Eind)<sub>2</sub>Ge( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CO) (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-*s*-hydrindacene-4-yl) beobachtet worden.<sup>[6-7, 253]</sup> Die interatomaren Abstände dieser Carbonateinheiten (Ge–O: 1.8588(9)–1.9091(8) Å; C–O: 1.3384(14)–1.3563(13) Å; C=O: 1.193(2)–1.2124(14) Å) sind vergleichbar mit den

in **7** gefundenen Bindungslängen (Ge–O1/O2: 1.900(3), 1.905(3) Å; C2–O1/O2: 1.355(5), 1.337(5) Å; C2=O3: 1.199(5) Å).<sup>[6-7, 253]</sup> Die Germanium-Iridium-Bindung liegt mit einer Bindungslänge von 2.4092(4) Å im Bereich von vergleichbaren Einfachbindungen, für die in der Literatur Bindungslängen von 2.3344(3)–2.5381(7) Å in [Tbb(HO)Ge–Ir(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>[5]</sup> bzw. HIr(CO)<sub>3</sub>(GePh<sub>3</sub>)<sup>[254]</sup> berichtet werden. Das an das Zinn koordinierte Carbonat-Fragment in Verbindung **9** weist vergleichbare Bindungslängen (Sn–O1/O2: 2.0903(14), 2.0930(14) Å; C2–O1/O2: 1.335(3), 1.335(3) Å; C2=O3: 1.218(3) Å) zu den isostrukturellen Cobalt- und Rhodiumverbindungen von *Auer* und *Manegold* auf.<sup>[4, 6-7]</sup> Neben diesen Beispielen gibt es in der Literatur drei weitere Komplexe, in denen ein solches Koordinationsmotiv gefunden wird: {2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}-Sn(R)(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CO) (R = Ph, *n*-Bu), Ni<sub>3</sub>(μ-PPH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ<sup>3</sup>-Cl){μ<sup>3</sup>-Sn(OH)(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CO)} und (MPind)<sub>2</sub>Sn(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CO) (MPind = 1,1,7,7-Tetraethyl-3,3,5,5-tetramethyl-*s*-hydrindacene-4-yl).<sup>[255-257]</sup> In all diesen Literaturbeispielen für Zinn-gebundene Carbonat-Fragmente liegen die Zinn-Sauerstoff-Einfachbindungen in einem Bereich von 2.0475(9)–2.125(2) Å, die Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfachbindungen zwischen 1.320(7) Å und 1.3623(17) Å und die C=O-Doppelbindungen zwischen 1.2054(16) Å und 1.235(7) Å.<sup>[4, 6-7, 255-257]</sup> Der interatomare Iridium-Zinn-Abstand in Verbindung **9** ist mit 2.57339(15) Å ebenfalls im Bereich vergleichbarer literaturbekannter Einfachbindungen, für die ein Bindungslängenbereich von 2.5167(3)–2.709(4) Å in [TbbBrSn–Ir(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] bzw. (COD)<sub>2</sub>Ir(SnMe<sub>3</sub>) gefunden wird.<sup>[3, 5, 258]</sup>

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **7** und **9** zeigen jeweils nur ein Signal für die drei Phosphanliganden (**7**: –60.4 ppm, **9**: –57.0 ppm), wobei beim Signal der Zinnspezies die zu erwartenden Zinnsatelliten gut zu erkennen sind (<sup>2</sup>J<sub>119/117Sn-P</sub> = 200.2 Hz). Überraschend ist, dass die drei Phosphanliganden jeweils nur ein Signal verursachen, obwohl ausgehend von den Festkörperstrukturen zu erwarten wäre, dass die Phosphanliganden in den Spitzen der trigonalen Pyramiden (jeweils P3 in Abbildung 10) von denen in den trigonalen Ebenen (jeweils P1 und P2 in Abbildung 10) zu unterscheiden sein sollten. Grund dafür ist die Rotation der Liganden bei Raumtemperatur um die Iridiumzentren, welche für fünffachkoordinierte Iridiumkomplexe bereits bekannt ist.<sup>[5]</sup> Das <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **9** zeigt ein Quartett bei –37 ppm, dessen Kopplungskonstante (<sup>2</sup>J<sub>Sn-P</sub> = 220 Hz) mit der der Zinnsatelliten der Phosphoresonanz übereinstimmt. Die Schwingungsbanden der Carbonylliganden (**7**: 1919 cm<sup>–1</sup>, **9**: 1913 cm<sup>–1</sup>) und Carbonateinheiten (**7**: 1718 cm<sup>–1</sup>, **9**: 1671 cm<sup>–1</sup>) im IR-Spektrum werden bei für diese Liganden erwarteten Wellenzahlen beobachtet.<sup>[4, 253, 256, 259-261]</sup>

Bei der Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit Kohlenstoffdioxid zeigt die Reaktionskontrolle kurz nach dem Begasen der Probe die Bildung einer Zwischenstufe, welche im Lauf der Reaktion zu Produkt **9** weiterreagiert. Um diese Zwischenstufe zu isolieren, wird das *J. Young* NMR-Röhrchen nahezu vollständig mit Lösungsmittel befüllt, um durch ein geringeres Gasvolumen in dem NMR-Röhrchen eine möglichst stöchiometrische Umsetzung zu ermöglichen. So kann nach einer Stunde statt einer gelben eine dunkelrote Reaktionslösung erhalten werden. Nach rascher Aufarbeitung und Kristallisation aus *ortho*-Difluorbenzol bei –38 °C kann die Zwischenstufe Ar\*Sn(μ<sup>2</sup>-η<sup>2</sup>-κ<sup>2</sup>-O,C-CO<sub>2</sub>)Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**8**) in Form roter Kristalle erhalten werden (Schema 17). Das Iridiumgermylidin **3** und -

stannylidin **4** zeigen in der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid ein analoges Reaktionsverhalten, wenngleich nur im Fall des Stannylidins die Isolierung der Zwischenstufe gelungen ist. Grund dafür ist der in Kapitel 2.1 beschriebene Trend hinsichtlich der Stabilität der Oxidationsstufen +II und +IV. Das Streben des Germaniums zur Oxidationsstufe +IV verhindert hier die Isolation der Zwischenstufe, während dies im Fall des Iridiumstannylidins möglich ist.

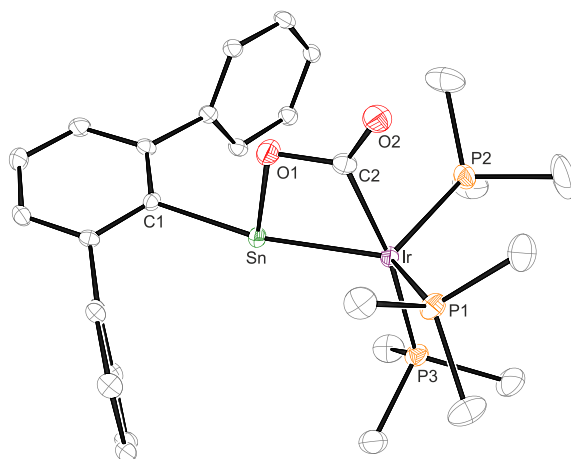


**Schema 17.** Reaktion der Iridiumtetraalkylidene **3** und **4** mit Kohlenstoffdioxid zu den Produkten **7** und **9** sowie der isolierte Zwischenstufe  $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2-\eta^2-\kappa^2-\text{C}, \text{O}-\text{CO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**8**).

Die Molekülstruktur von Verbindung **8** (Abbildung 11) bestätigt die zuvor postulierte, initial ablaufende [2+2]-Cycloaddition zwischen CO<sub>2</sub> und der Dreifachbindung des Iridiumstannylidins **4** unter Ausbildung des zentralen Vierrings in der Zwischenstufe **8**. Diese kann anschließend mit einem weiteren Äquivalent CO<sub>2</sub> zu dem Produkt **9** umgesetzt werden. Die [2+2]-Cycloaddition verläuft regioselektiv, sodass nur eines der beiden möglichen Konstitutionsisomere erhalten wird. Erklärt werden kann diese Selektivität durch die in Kapitel 2.3.3 beschriebene Polarisierung der Dreifachbindungen in Fischer-Übergangsmetalltetraalkylidenen ( $\text{M}^{\delta-}-\text{E}^{\delta+}$ ). Das elektrophile Kohlenstoffatom des Kohlenstoffdioxids bindet an das partial negativ polarisierte Iridium, während das nukleophile Sauerstoffatom eine Bindung zum partial positiv polarisierten Zinnatom eingeht.

Das Strukturmotiv des zentralen Vierrings ist in der Literatur bereits bekannt: Die Platin-Germanium-Doppelbindung des Platingermylens  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}=\text{Ge}\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2$  reagiert mit CO<sub>2</sub> unter Ausbildung eines Pt–(CO)–O–Ge-Vierrings, dessen interatomare Abstände (C–O: 1.333(10) Å, C=O: 1.214(10) Å) mit denen in Verbindung **8** vergleichbar sind (C2–O1: 1.368(3) Å, C2=O2: 1.215(3) Å).<sup>[108]</sup> Der interatomare Iridium-Zinn-Abstand liegt mit 2.4896(2) Å knapp unterhalb des Bereichs literaturbekannter Einfachbindungen (2.5167(3)–2.709(4) Å, *vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup> *Manegold*

gelang zeitgleich die Isolierung der analogen Rhodiumverbindung  $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O,C-CO}_2)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$ . Bemerkenswerterweise ist die in dieser Verbindung beobachtete Rhodium-Zinn-Bindung exakt gleich lang (Rh-Sn: 2.4896(2) Å) wie die in Verbindung **8** gefunden Iridium-Zinn-Bindung.<sup>[6-7]</sup> Dies legt nahe, dass der interatomare Abstand maßgeblich durch den sterischen Einfluss des Vierrings bestimmt wird, was die Interpretation der Iridium-Zinn-Bindung als Einfachbindung stärkt. Auch die Längen der C–O-Einfachbindung (1.359(3) Å) und C=O-Doppelbindung (1.2118(3) Å) des von *Manegold* charakterisierten Rhodiumkomplexes sind gut mit den entsprechenden Abständen in Verbindung **8** vergleichbar.<sup>[6-7]</sup>

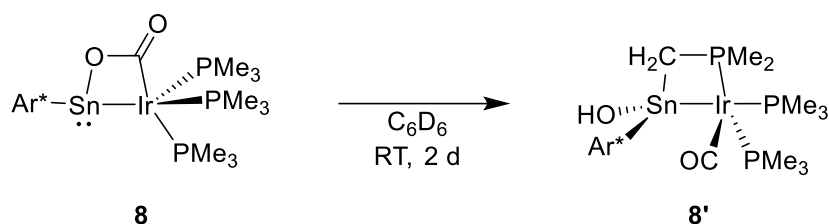


**Abbildung 11.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**8**) in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und kokristallisiertes *ortho*-Difluorbenzol sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Sn 2.4896(2), Sn-C1 2.172(3), Sn-O1 2.083(2), Ir-P1 2.2859(8), Ir-P2 2.2697(8), Ir-P3 2.3134(8), Ir-C2 2.123(3), C2-O1 1.368(3), C2-O2 1.215(3), C1-Ge-Ir 170.01(7), O1-C2-O2 118.4(3), Ir-C2-O2 129.2(2), Ir-C2-O1 112.47(18), Sn-O1-C2 98.51(16).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **8** weist im Gegensatz zu dem von Verbindung **9** zwei Signale bei –51.6 ppm und –36.9 ppm auf, die ein Integralverhältnis von 1:2 aufweisen. Das Signal bei –51.6 ppm kann dabei dem Phosphanliganden zugeordnet werden, der in der C2-Sn-Ir-Ebene liegt (P3 in Abbildung 11) und das Signal bei –36.9 ppm entsprechend den beiden bezüglich dieser Ebene spiegelsymmetrisch zueinander liegenden Phosphanliganden (P1 und P2 in Abbildung 11). Der Grund für die Unterscheidbarkeit der drei Phosphanliganden ist der starre Vierring in Verbindung **8**, der eine Rotation der Liganden um das fünffachkoordinierte Iridiumzentrum verhindert. Dementsprechend wird im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **8** statt einem Quartett ein Triplett vom Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 425 ppm beobachtet ( $^2J_{\text{Sn-P1/2}} = 707$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P3}} = 91$  Hz). Die Verschiebung des Signals zu höheren Frequenzen (vgl. Verbindung **9**: –37 ppm) ist konsistent mit der kleineren Koordinationszahl am Zinnatom.

Wird Verbindung **8** in Lösung unter Argonatmosphäre für mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert, wird eine Weiterreaktion zu Komplex **8'** beobachtet (Schema 18). Kristalle von Verbindung **8'**

konnten röntgendiffraktometrisch untersucht werden, wenngleich lediglich die Schweratompositionen und deren Konnektivität ermittelt werden konnten. Auf die Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper soll an dieser Stelle verzichtet werden. Der zentrale Vierring in Verbindung **8'** wird durch eine C–H-Bindungsaktivierung eines der Trimethylphosphan-Liganden gebildet. Im Zuge dieser Aktivierung entstehen ein Iridium-gebundener Carbonyl-Ligand sowie eine Hydroxid-Gruppe an dem Zinnatom. Eine weiterführende Untersuchung der Reaktivität von Verbindung **8** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

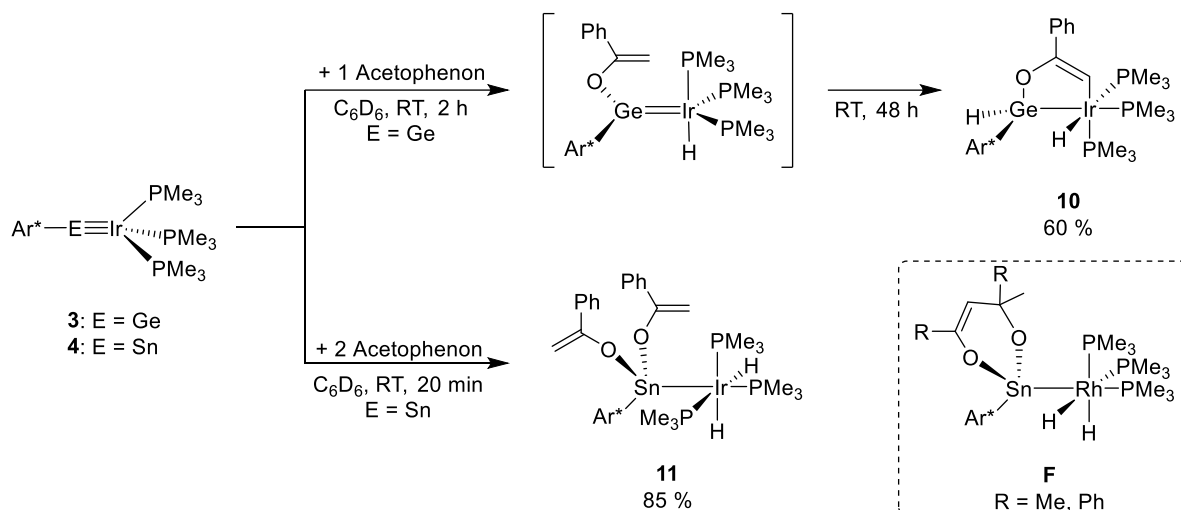


**Schema 18.** Intramolekulare Reaktion von Verbindung **8** in Lösung zu Verbindung **8'**.

#### 4.2.2 Reaktionen mit Carbonylverbindungen: Acetophenon, Aceton und Benzophenon

Die isolierte Zwischenstufe **8** zeigt, dass das Iridiumstannylidin **4** mit einer C=O-Doppelbindung des Kohlenstoffdioxids eine formale [2+2]-Cycloaddition eingeht. Ausgehend davon wurde untersucht, ob die Tetrylidine [Ir=Ge] **3** und [Ir=Sn] **4** mit Carbonylverbindungen in gleicher Weise reagieren. Dazu wurden die Iridiumtetrylidine jeweils mit einem Überschuss an Benzophenon umgesetzt. Die Gruppen um *Tobita* und um *Filippou* konnten zeigen, dass Molybdän- und Wolframsilylidine mit diesem in einer [2+2]-Cycloaddition reagieren.<sup>[156, 161]</sup> Sowohl das Germylidin **3** als auch das Stannylidin **4** zeigen jedoch selbst nach mehreren Tagen weder bei Raumtemperatur noch bei 60 °C eine Reaktion mit Benzophenon.

Als Alternative zu Benzophenon wurden diese Ansätze mit Acetophenon und Aceton wiederholt. Während das Iridiumgermylidin **3** mit Acetophenon über einen Zeitraum von 48 Stunden bei Raumtemperatur zu einem farblosen Produkt reagiert, wird in der Reaktion von [Ir=Sn] **4** mit Acetophenon bereits nach 20 Minuten ein Farbumschlag zu hellgelb beobachtet. In beiden Fällen zeigt die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach der entsprechenden Reaktionszeit einen vollständigen und selektiven Umsatz zu den Produkten Ar\*HGe{μ-(O-C(Ph)-CH)}IrH(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**10**) und Ar\*{PhC(CH<sub>3</sub>)O}<sub>2</sub>Sn–Ir(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**11**) (Schema 19). Diese können durch Kristallisation aus konzentrierten Diethylether-Lösungen bei Raumtemperatur aufgereinigt, isoliert und röntgendiffraktometrisch analysiert werden. Bei den Reaktionen mit Aceton entstehen jeweils die analogen Produkte zu den Acetophenon-Reaktionen. Diese wurden mittels Röntgendiffraktometrie (für E = Ge) und NMR-Spektroskopie (für E = Ge, Sn) eindeutig identifiziert, aber nicht vollständig charakterisiert.

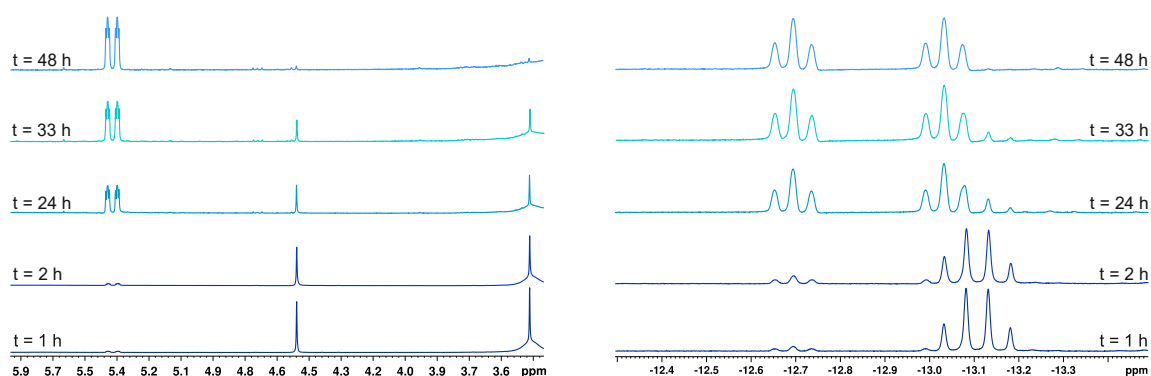


**Schema 19.** Reaktion der Iridiumterylidene **3** und **4** mit einem bzw. zwei Äquivalenten Acetophenon zu den Produkten  $\text{Ar}^*\text{HGe}\{\mu\text{-(O-C(Ph)-CH)}\}\text{IrH(PMe}_3)_3$  (**10**) und  $\text{Ar}^*\{\text{PhC(CH}_2\text{)O}\}_2\text{Sn-Ir(H)}_2(\text{PMe}_3)_3$  (**11**). Außerdem ist das von *Manegold* charakterisierte Produkt **F** der Reaktion eines Rhodiumstannylidins mit Acetophenon oder Aceton dargestellt.<sup>[6]</sup>

In der Umsetzung von  $[\text{Ir}\equiv\text{Ge}]$  **3** mit Acetophenon zeigt die Reaktionskontrolle nach zwei Stunden eine Mischung aus einer Zwischenstufe und Produkt **10**. Die Zwischenstufe konnte nicht isoliert werden. Basierend auf der Struktur von Verbindung **10** und der NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle wird die in Schema 19 dargestellte Zwischenstufe eines Hydrido-iridiumgermylens postuliert. Hinweise auf die Struktur der Zwischenstufe geben charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (Abbildung 12): Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach einer Stunde ein Quartett bei einer chemischen Verschiebung von  $-13.10$  ppm, welches aufgrund der charakteristischen Hochfeldverschiebung dem in der Zwischenstufe postulierten Iridiumhydrid zugeordnet werden könnte (Abbildung 12, rechts,  $t = 1$  h).<sup>[5]</sup> Die Aufspaltung zu einem Quartett kann dabei durch die Kopplung des Iridiumhydrids zu drei magnetisch äquivalenten Phosphorkernen erklärt werden. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, zeigen fünffachkoordinierte Iridiumkomplexe einen raschen Austausch der Liganden.<sup>[5]</sup> Die in der postulierten Zwischenstufe vorliegenden olefinischen Protonen können den beiden bei  $3.47$  ppm und  $4.56$  ppm beobachteten Singulets zugeordnet werden (Abbildung 12, links,  $t = 1$  h). Wie der Verlauf der Reaktionskontrolle in Abbildung 12 zeigt, reagiert die Zwischenstufe langsam zu Produkt **10** weiter.

Die Zwischenstufe könnte sich durch die Reaktion der  $\text{Ir}\equiv\text{Ge}$ -Dreifachbindung mit der Enol-Form des Acetophenons bilden.<sup>[262-264]</sup> Die polare O-H-Bindung addiert dabei unter Bildung einer Ge-O-Einfachbindung sowie eines Iridiumhydrids an die Dreifachbindung, wobei sich die Regioselektivität dieser Additionsreaktion durch die in Kapitel 2.3.3 beschriebene Polarisierung der Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindung ( $\text{M}^{\delta-}-\text{E}^{\delta+}$ ) ergibt. Als möglicher Mechanismus der Reaktion des Intermediats zum Produkt **10** wird eine 1,2-Wanderung des Wasserstoffatoms in der Zwischenstufe postuliert (vgl. Kapitel 2.3.6). Das daraufhin niedervalente Iridiumzentrum geht eine oxidative Additionsreaktion mit einer C-H-Bindung der Methylengruppe ein, was schließlich zu Verbindung **10** führt. Ein solches

Reaktionsverhalten ist für niedervalente Iridiumzentren in niedrigen Oxidationsstufen bekannt.<sup>[265]</sup> Die Existenz des Intermediats, welches durch die 1,2-Wanderung des Wasserstoffatoms vom Iridium- auf das Germaniumatom gebildet wird, kann mittels quantenmechanischer Rechnungen untermauert werden. Da die Energiebarriere der oxidativen Addition der C–H-Bindung an das Iridium sehr niedrig ist, ist das Intermediat NMR-spektroskopisch nicht beobachtbar. Das Dublett vom Dublett vom Dublett bei  $-12.88$  ppm (Abbildung 12, rechts,  $t = 48$  h) sowie das Multiplett von  $5.36$ – $5.50$  ppm (Abbildung 12, links,  $t = 48$  h) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können dem Produkt **10**, genauer dem Iridiumhydrid und dem olefinischen Proton des Fünfrings zugeordnet werden. Das Signal des Germanium-gebundenen Wasserstoffatoms überlagert mit einem Signal des Terphenylliganden im aromatischen Bereich und kann mittels 2D-NMR-Spektren zugeordnet werden.



**Abbildung 12.** Verlauf der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei der Reaktion des Iridiumgermylidins **3** mit Acetophenon.

Das Iridiumstannylidin **4** ergibt bei der Reaktion mit Acetophenon ein anderes Produkt (Schema 19). Verbindung **11** kann durch eine zweifache O–H-Bindungsaddition des enolisierten Acetophenons an die Iridium-Zinn-Dreifachbindung erklärt werden.<sup>[262-264]</sup> Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie liefert dabei keinen Hinweis auf das Auftreten einer Zwischenstufe. Dies deutet darauf hin, dass die Addition des zweiten Acetophenon-Äquivalents an die Ir-Sn-Einheit schnell erfolgt. Aufgrund dieser raschen zweiten Reaktion findet die für das Germaniumanalogon postulierte 1,2-Wanderung des Wasserstoffs gefolgt von der oxidativen Addition einer C–H-Bindung in diesem Fall nicht statt. Darüber hinaus ist die Wasserstoffwanderung im Fall des Iridiumstannylidins aufgrund der niedrigen Bindungsenergie der Sn–H-Bindung ohnehin energetisch weniger günstig (vgl. Kapitel 2.3.6).<sup>[209]</sup>

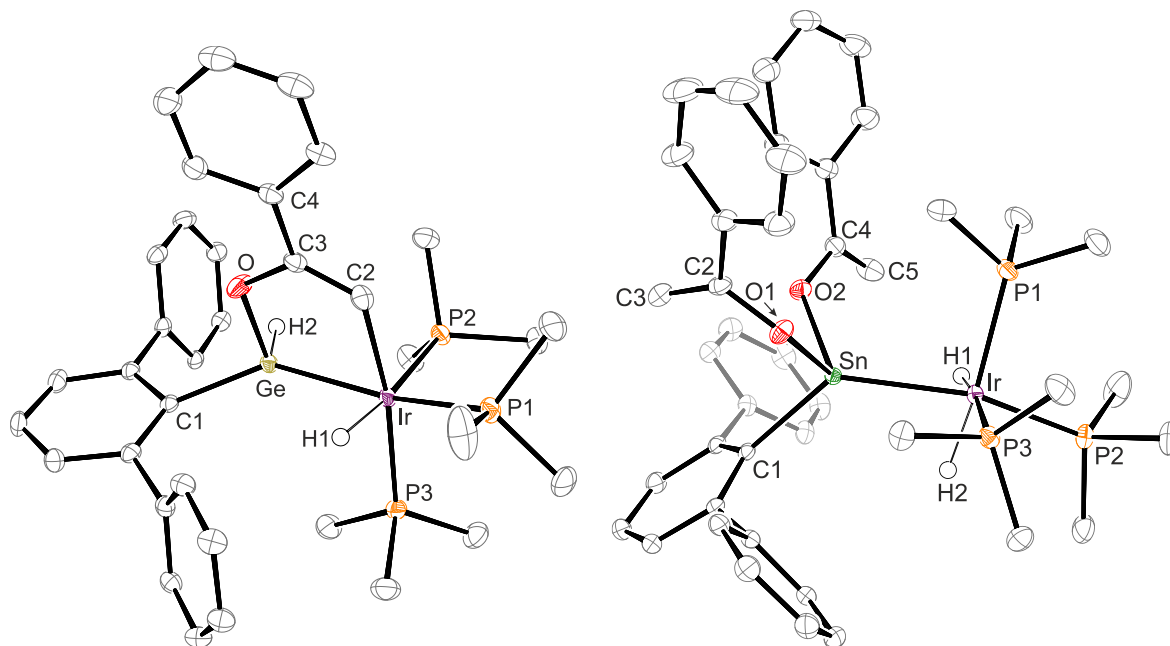
*Manegold* konnte im Rahmen ihrer Dissertation ein wiederum anderes Produkt bei der Reaktion eines Rhodiumstannylidins mit Aceton bzw. Acetophenon isolieren und charakterisieren (Schema 19, **F**).<sup>[6]</sup> Erklärt werden kann dieses Produkt durch eine aldolartige Reaktion, die zur Bildung des im Produkt vorliegenden Sechsrings führt.<sup>[266]</sup> Analog zu den zuvor beschriebenen Reaktionen ist vermutlich auch bei dieser Reaktion die Addition einer O–H-Bindung eines enolisierten Acetophenons an die Rhodium-

Zinn-Dreifachbindung der erste Schritt. In der so erhaltenen Zwischenstufe findet wegen der niedrigen Sn–H-Bindungsenergie auch hier keine 1,2-Wanderung des Wasserstoffatoms am Rhodium statt, was erklärt, warum kein zu Verbindung **10** isostrukturelles Produkt entsteht. Aufgrund der im Vergleich zu Iridium deutlich geringeren Neigung des Rhodiums zur Oxidation, ist die zweite Addition eines Enolats an die Rhodium-Zinn-Einheit, die mit einer Oxidation des Rhodiumatoms einhergehen würde, nicht so schnell wie im Fall des Iridiumstannylidins **4**.<sup>[267-268]</sup> Dadurch eröffnet sich für diese Reaktion ein dritter Reaktionspfad, der schließlich zu Produkt **F** führt.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen eindrücklich, dass die kooperative Reaktivität von Übergangsmetalltetrylidinen sowohl durch das Übergangsmetall als auch durch das Gruppe 14-Element beeinflusst wird. So ergeben sich für drei Elementkombinationen (Ir≡Ge, Ir≡Sn, Rh≡Sn) trotz vergleichbarer Bindungssituation drei unterschiedliche Produkte, da in jeder der drei Reaktionen ein anderer Reaktionspfad begünstigt ist.

Die Addition eines enolisierten Ketons auf eine diatomare Einheit gefolgt von einer aldolartigen C-C-Bindungsknüpfung mit einem zweiten Äquivalent des Ketons ist in der Literatur bereits für ein Zirkonium-Imid bekannt.<sup>[269]</sup> Außerdem konnte diese Kupplung sowie die Einfach-Addition eines Enols an einem Al(I)-Zentrum durchgeführt werden.<sup>[270-271]</sup> Ein zu der Reaktion des Iridiumgermylidins **3** mit Acetophenon analoges Reaktionsverhalten konnte von *Braunschweig et al.* in einer Reaktion einer Bor-Bor-Doppelbindung mit Aceton beobachtet werden.<sup>[272]</sup>

Die Molekülstrukturen der beiden Produkte **10** und **11** sind in Abbildung 13 dargestellt. Das Germaniumatom in Verbindung **10** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, während das Iridium eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweist. Das Motiv der Iridium-gebundenen Vinyleinheit ist in der Literatur bekannt und die in **10** beobachtete Ir-C-Bindungslänge (2.1141(16) Å) liegt im Bereich literaturbekannter Beispiele.<sup>[273-274]</sup> Der interatomare Ir-Ge-Abstand liegt mit 2.43024(17) Å im Bereich von vergleichbaren Einfachbindungen (2.3344(3)–2.5381(7) Å, *vide supra*).<sup>[5, 254]</sup> Ebenso liegt auch der Abstand der beiden Kohlenstoffatome in dem Fünfring (C2 und C3) mit 1.337(2) Å in dem erwarteten Bereich für C=C-Doppelbindungen.<sup>[275]</sup> Ähnliche Bindungslängen werden auch für die C=C-Doppelbindungen der Enolatreste in Verbindung **11** beobachtet (C2=C3: 1.337(2) Å, C4=C5: 1.334(3) Å). Die Koordinationsumgebung des Zinnatoms ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch und auch das Iridiumatom ist analog zu Verbindung **10** oktaedrisch koordiniert. Der interatomare Abstand zwischen Zinn und Iridium (2.59663(13) Å) legt die Interpretation der Bindung als Einfachbindung nahe. Für vergleichbare Bindungen wird in der Literatur ein Bindungslängenbereich zwischen 2.5167(3) Å und 2.709(4) Å berichtet (*vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup> Das Iridiumfragment [Ir(H)<sub>2</sub>{*fac*-(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}] zeichnet sich durch zwei *cis*-ständige Hydride sowie drei *facial* koordinierte Trimethylphosphan-Liganden aus.



**Abbildung 13.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von  $\text{Ar}^*\text{HGe}\{\mu\text{-(O-C(Ph)-CH)}\}\text{IrH(PMe}_3)_3$  (**10**) und  $\text{Ar}^*\{\text{PhC(CH}_2\text{O)}_2\text{Sn-Ir(H)}_2(\text{PMe}_3)_3$  (**11**), jeweils in monoklinischer Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und, im Fall von Verbindung **11**, kokristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. H1 und H2 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Verbindung **10**: Ir-Ge 2.43024(17), Ge-C1 2.0072(15), Ge-H2 1.45(2), Ge-O 1.8481(12), Ir-P1 2.3061(4), Ir-P2 2.3431(4), Ir-P3 2.2925(4), Ir-H1 1.54(2), Ir-C2 2.1141(16), C2-C3 1.337(2), C3-O 1.3649(18), C3-C4 1.489(2), C1-Ge-Ir 140.02(4), Ir-Ge-O 101.61(4), O-C3-C2 122.24(14), Ir-C2-C3 125.22(12); Verbindung **11**: Ir-Sn 2.59663(13), Sn-C1 2.2164(16), Sn-O1 2.0344(12), Sn-O2 2.0610(12), Ir-P1 2.3408(5), Ir-P2 2.2841(5), Ir-P3 2.3306(5), C2-C3 1.337(3), C4-C5 1.334(3), Sn-Ir-C1 130.90(4), Sn-Ir-P2 154.785(13), O1-Sn-O2 90.50(5), Ir-Sn-O1 114.62(4), Ir-Sn-O2 116.16(4).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **10** zeigt neben den charakteristischen Signalen des olefinischen Protons und des Iridiumhydrids zwei Multipletts für die drei Phosphanliganden, was für deren chemische und magnetische Inäquivalenz spricht. Dementsprechend zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale für die drei Phosphanliganden, die jeweils eine Aufspaltung zum Dublett vom Dublett zeigen. Diesen Aufspaltungen liegen die Kopplungen zu den jeweils anderen Phosphorkernen zugrunde, was sich durch die jeweils gleichen Kopplungskonstanten bestätigen lässt ( $^2J_{\text{P-P}} \approx 17.2\text{ Hz}$ ). Die Iridium- und Germanium-gebundenen Wasserstoffatome zeigen jeweils eine für diese Bindungen charakteristische Absorptionsbande im IR-Spektrum (Ir-H:  $2058\text{ cm}^{-1}$ , Ge-H:  $1989\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[5, 61, 276-278]</sup>

Die Iridium-gebundenen Wasserstoffatome in **11** zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von  $-13.78\text{ ppm}$  bis  $-13.56\text{ ppm}$ . Das Kopplungsmuster des Multipletts ist dabei charakteristisch für die *cis*-ständigen Hydridliganden des  $[\text{Ir(H)}_2\{\text{fac-(PMe}_3)_3\}]$ -Fragments und wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrfach bei Verbindungen mit einem ähnlichen Bindungsmodus beobachtet.<sup>[3, 5]</sup> Im IR-Spektrum von Komplex **11** kann bei  $2036\text{ cm}^{-1}$  eine für Iridiumhydride charakteristische Absorptionsbande beobachtet werden.<sup>[5, 276]</sup> Auch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt

dieses Fragment einen Signalsatz mit charakteristischem Kopplungsmuster.<sup>2</sup> Der bezüglich des Zinnatoms *trans*-ständige Phosphanligand ist chemisch und magnetisch nicht äquivalent zu den beiden Phosphanliganden, die *cis* zu dem Zinnatom stehen. Daraus ergibt sich für das *trans*-Phosphan ein Triplett bei  $-50.6$  ppm ( $^2J_{\text{P}(\text{trans})-\text{P}(\text{cis})} = 14.7$  Hz), während für die *cis*-Phosphate ein Dublett bei  $-61.0$  ppm ( $^2J_{\text{P}(\text{cis})-\text{P}(\text{trans})} = 14.7$  Hz) beobachtet wird. Beide Signale zeigen dabei auch Zinnsatelliten. Diese Zinnsatelliten sind aus zweierlei Gründen bemerkenswert. Einerseits können für die Kopplung des *trans*-ständigen Phosphorkerns zu dem Zinnatom zwei Sätze an Zinnsatelliten beobachtet werden: ein Satz an Satelliten für die  $^{119}\text{Sn}$ - $\text{P}_{\text{trans}}$ -Kopplung ( $^2J_{^{119}\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2208.0$  Hz) und ein weiterer Satz für die  $^{117}\text{Sn}$ - $\text{P}_{\text{trans}}$ -Kopplung ( $^2J_{^{117}\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2108.2$  Hz). Dass die Satelliten nebeneinander aufgelöst vorliegen, kann dabei auf die große Kopplungskonstante zurückgeführt werden, da diese auch den Abstand zwischen den  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten erhöht. Andererseits ist die Kopplung des Zinns zu dem *trans*-ständigen Phosphorkern deutlich größer als zu den *cis*-ständigen Phosphorkernen ( $^2J_{^{119/117}\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 154$  Hz), sodass sich die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten bei Letzterer überlagern und nicht separiert aufgelöst sind. Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante von dem Bindungswinkel, in dem die beiden koppelnden Kerne zueinander stehen, ist ein Phänomen, das in der Literatur ausführlich untersucht und dokumentiert wurde. Allgemein ergibt sich hier der Trend, dass ein größerer Bindungswinkel zu einer größeren Kopplungskonstante führt.<sup>[279-281]</sup> Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett vom Triplett bei einer chemischen Verschiebung von  $-239$  ppm. Die Kopplungskonstanten des Dubletts ( $^2J_{\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2216$  Hz) und Triplets ( $^2J_{\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 152$  Hz) passen dabei zu den im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachteten Kopplungskonstanten der Zinnsatelliten. Das Signal liegt im Verschiebungsbereich anderer vierfachkoordinierter Zinnatome (bspw.  $\text{Ar}^*\text{SnH}_3$ :  $-385$  ppm,  $\text{TbbSnBr}_3$ :  $-308$  ppm).<sup>[63, 227]</sup>

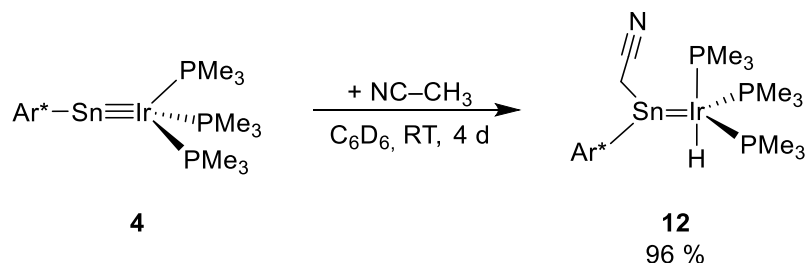
Die Phosphorresonanzen sind ebenso charakteristisch für das  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}(\text{PMe}_3)_3\}]$ -Fragment wie das stark hochfeldverschobene Multipllett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dieses Fragment entsteht durch Addition von zwei H-X-Bindungen ( $\text{X} = \text{OR}, \text{NR}_2$ ) an eine der Iridium-Tetrel-Dreifachbindungen, analog zu der Reaktion von  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** mit zwei Äquivalenten Acetophenon. Diese Resonanzen können daher als Sonde für die Bildung von Produkten des Typs  $\text{Ar}^*(\text{X})_2\text{E}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  dienen. Ein Beispiel für diese  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sowie das entsprechende  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal (für  $\text{E} = \text{Sn}$ ) ist repräsentativ in Kapitel 4.2.5 für  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**16**) abgebildet (Abbildung 17, Seite 55).

<sup>2</sup> Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Phosphorresonanzen, deren Zinnsatelliten und das zugehörige  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal sind in Abbildung 17 auf Seite 55 exemplarisch für das Bindungsmotiv  $\text{Ar}^*(\text{X})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{OR}, \text{NR}_2$ ) dargestellt.

### 4.2.3 Reaktion mit Acetonitril

Da die Reaktionen mit Acetophenon und Aceton zeigen, dass die Tetrylidine **3** und **4** mit  $\alpha$ -CH-aziden Verbindungen reagieren, wurde anschließend deren Reaktivität gegenüber Acetonitril untersucht, welches aufgrund des negativen mesomeren Effekts der Nitrilgruppe ebenfalls eine  $\alpha$ -CH-Acidität aufweist ( $pK_S$ (Acetonitril in Wasser)  $\approx 25$ , vgl.  $pK_S$ (Acetophenon in Wasser)  $\approx 19$ ).<sup>[282]</sup>

Während das Iridiumgermylidin **3** selbst nach mehreren Tagen bei 80 °C nicht mit einem Überschuss an Acetonitril reagiert, zeigt  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** nach vier Tagen bei Raumtemperatur, während derer sich die Reaktionslösung rot färbt, eine vollständige und selektive Reaktion mit Acetonitril. Durch röntgendiffraktometrische Analyse der roten Kristalle, die aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden können, kann  $\text{Ar}^*(\text{NCCH}_2)\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$  (**12**) charakterisiert werden (Schema 20).

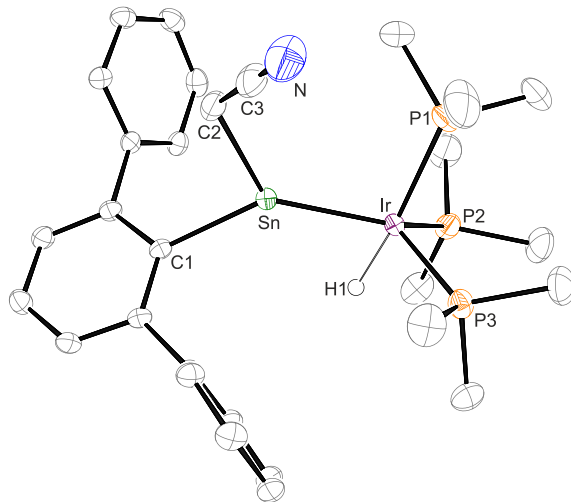


**Schema 20.** Reaktion der Iridiumstannylidins **4** mit Acetonitril zu dem Produkt  $\text{Ar}^*(\text{NCCH}_2)\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$  (**12**).

Das Iridiumstannyliden **12** kann als das Additionsprodukt einer C–H-Bindung des Acetonitrils an die Iridium-Zinn-Dreifachbindung verstanden werden. Im Gegensatz zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Reaktion des Stannylidins **4** mit Acetophenon reagiert in dieser Reaktion trotz des eingesetzten Überschusses an Acetonitril lediglich ein Äquivalent. Die Reaktion eines zweiten Äquivalents kann auch nicht durch langes Heizen auf 80 °C erreicht werden. Der Grund dafür könnte der etwas höhere  $pK_S$ -Wert des Acetonitrils verglichen zu Acetophenon sein.<sup>[264, 282]</sup> Ein vergleichbares Reaktionsverhalten konnten *Ladeira et al.* bei der Umsetzung von  $\text{E}=\text{C}$ -Doppelbindungen ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) mit Acetonitril beobachten. Dabei bindet das Cyanomethylfragment  $[-\text{CH}_2\text{CN}]$  wie auch in der Reaktion mit dem Iridiumstannylidin **4** in beiden Beispielen an das schwere Gruppe 14-Element.<sup>[283-284]</sup> Außerdem reagieren auch  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  sowie ein PNP-Pinzerkomplex des Iridiums in Additionsreaktionen mit einer der C–H-Bindungen von Acetonitril.<sup>[222, 285]</sup>

Die Molekülstruktur von Verbindung **12** offenbart die Koordination eines planaren Aryl-Alkyl-Stannylens (Winkelsumme: 359.8°) an ein trigonal bipyramidal koordiniertes Iridiumatom (Abbildung 14). Die Ir–Sn-Bindungslänge (2.4816(3) Å) liegt zwischen den entsprechenden Bindungslängen des Iridiumstannylidins **4** (2.3909(3) Å) und den literaturbekannten Bindungslängen für Einfachbindungen (2.5167(3)–2.709(4) Å, *vide supra*), was eine Interpretation der Bindung als Doppelbindung nahelegt.<sup>[3, 5, 258]</sup> Das Cyanomethylfragment hat einen Bindungswinkel nahe der

Linearität ( $\text{C2-C3-N}$ :  $179.5(5)^\circ$ ) und zeigt einen interatomaren  $\text{C3-N}$ -Abstand von  $1.153(6)$  Å, der im Bereich von  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen liegt.<sup>[283-284]</sup> Damit ist das Cyanomethylfragment in Verbindung **12** isostrukturell zu analogen Fragmenten in der Literatur.<sup>[283-284]</sup>



**Abbildung 14.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*(\text{NCCH}_2)\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$  (**12**) in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. H1 wurde in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ir-Sn 2.4816(3), Sn-C1 2.204(3), Sn-C2 2.265(4), Ir-P1 2.3047(11), Ir-P2 2.2694(11), Ir-P3 2.2638(10), Ir-H1 1.51(5), C2-C3 1.422(6), C3-N 1.153(6), C1-Sn-Ir 138.7(1), Ir-Sn-C2 91.3(1), C1-Sn-C2 129.8(1), C2-C3-N 179.5(5).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich bei einer chemischen Verschiebung von  $-12.89$  ppm ein Quartett mit Zinnsatelliten ( $^2J_{119/117\text{Sn-H}} = 187.0$  Hz), welches dem Iridium-gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann.<sup>[3, 5]</sup> Das Kopplungsmuster ergibt sich hier analog zu der in Schema 19 formulierten Zwischenstufe aus der Kopplung des Wasserstoffatoms zu drei chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkernen (vgl. Abbildung 12, rechts) sowie zu dem Iridium-gebundenen Zinnatom. Wie zuvor beobachtet, sind die Phosphorkerne durch den dynamischen Austausch der Liganden an dem fünffachkoordinierten Iridiumatom chemisch und magnetisch äquivalent.<sup>[5]</sup> Dementsprechend wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $-44.0$  ppm ein breites Singulett mit Zinnsatelliten ( $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 586.3$  Hz) gefunden. Die Resonanz des Zinnkerns wird im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Quartett ( $^2J_{\text{Sn-P}} = 601$  Hz) bei einer Verschiebung von  $585$  ppm gefunden, die damit im Bereich vergleichbarer Verbindungen liegt.<sup>[286-287]</sup> Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung kann das Iridiumstannylen auch mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei werden die Absorptionsbanden des Iridium-gebundenen Wasserstoffatoms ( $2036\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung ( $2206\text{ cm}^{-1}$ ) in den entsprechend erwarteten Bereichen solcher Bindungen gefunden.<sup>[5, 276, 284, 288]</sup>

Die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Reaktionen eines Rhodiumstannylidins sowie der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit Carbonylverbindungen konnten bereits eine unterschiedliche Reaktivität dieser isostrukturellen Verbindungen in Abhängigkeit des Gruppe 14-Elements und des

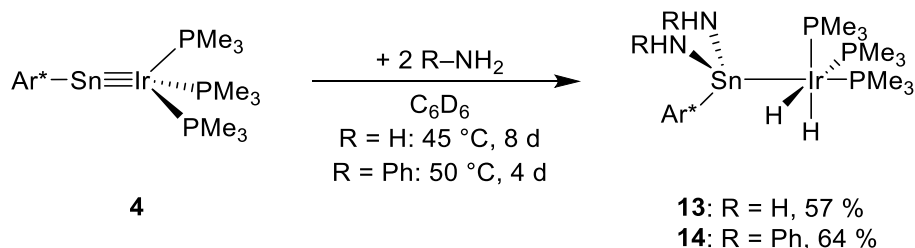
Übergangsmetalls demonstrieren. Die in diesem Kapitel beschriebene Untersuchung der Reaktivität von  $[\text{Ir} \equiv \text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir} \equiv \text{Sn}]$  **4** gegenüber Acetonitril zeigt einen weiteren Unterschied auf. Während das Stannylidin **4** mit einem Äquivalent Acetonitril reagiert und eine Additionsreaktion einer C–H-Bindung zu beobachten ist, bleibt eine Reaktion im Fall des Iridiumgermylidins **3** vollständig aus. Diese verminderte Reaktivität des Germaniumanalogons gegenüber der Iridium-Zinn-Dreifachbindung steht im Einklang mit den zuvor beschriebenen Bindungsdissoziationsenergien, die mit steigender Ordnungszahl der Gruppe 14-Elements abnehmen und damit eine leichter zu brechende Bindung nahelegen (vgl. Kapitel 4.1.3).

#### 4.2.4 Reaktionen mit Ammoniak und Anilin

Die Aktivierung von N–H-Bindungen in Aminen, insbesondere aber in Ammoniak, ist ein Forschungsgebiet von hohem Interesse.<sup>[289-292]</sup> Besonders die Aktivierung unter milden Bedingungen ist dabei aufgrund der hohen Bindungsdissoziationsenergie ( $\text{BDE}_{\text{N-H}}(\text{NH}_3) = 450 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[293-294]</sup> sowie der niedrigen Acidität ( $\text{p}K_{\text{s}}(\text{NH}_3 \text{ in Wasser}) \approx 38$ )<sup>[282]</sup> von Ammoniak eine Herausforderung.<sup>[289, 293]</sup> Neben der Insertion von Übergangsmetallfragmenten in N–H-Bindungen wurde auch die durch Koordination induzierte Schwächung dieser Bindungen als mögliche Strategie zur Aktivierung diskutiert.<sup>[290-293, 295-297]</sup> Außerdem konnten auch Hauptgruppenverbindungen basierend auf den Elementen der 13. (B,<sup>[298]</sup> Al,<sup>[299-300]</sup> Ga,<sup>[301-302]</sup> In<sup>[302]</sup>), 14. (Si,<sup>[303-304]</sup> Ge,<sup>[305-307]</sup> Sn,<sup>[306-310]</sup>) und 15. Gruppe (P<sup>[311-312]</sup>) dazu eingesetzt werden, Ammoniak zu aktivieren. Des Weiteren ist auch die kooperative Aktivierung mit Hilfe von Germa- und Stannavinylkationen des Iridiums sowie dessen PNP-Pinzerkomplexen möglich.<sup>[5, 313]</sup> *Filippou et al.* konnten in der Umsetzung des Molybdänsilylidins  $\text{Ar}^*\text{Si} \equiv \text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  mit Ammoniak beobachten, dass die Molybdän-Silicium-Dreifachbindung mit einem Äquivalent Ammoniak zu  $\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})\text{SiHMo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  reagiert. Die Reaktion dieses Produkts mit einem zweiten Äquivalent wurde allerdings nicht beobachtet.<sup>[156]</sup>

Nach der Aktivierung von Acetonitril durch  $[\text{Ir} \equiv \text{Sn}]$  **4** wurde untersucht, ob das Stannylidin auch mit weniger aciden Verbindungen reagiert. Wird die Argonatmosphäre über einer Lösung des Iridiumstannylidins **4** in einem *J. Young* NMR-Röhrchen gegen Ammoniak ausgetauscht, ist zunächst keine Farbänderung der braunen Lösung zu beobachten. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur zeigt die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie die sehr langsame Bildung eines Produkts. Vor allem das charakteristische Multiplett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $-14.29 \text{ ppm}$  bis  $-13.50 \text{ ppm}$  gibt dabei einen Hinweis auf die Bildung des zuvor bereits beobachteten  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}(\text{PMe}_3)_3\}]$ -Fragments. Überraschenderweise kann in den Reaktionskontrollen zu keinem Zeitpunkt die Bildung einer zweiten Spezies beobachtet werden, welche der Addition eines Äquivalents Ammoniak an die Iridium-Zinn-Dreifachbindung zugeordnet werden könnte. Dies könnte bedeuten, dass die Addition des zweiten Äquivalents deutlich schneller verläuft als die des ersten. Wegen des geringen Reaktionsfortschritts bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung für mehrere Tage auf  $45^\circ\text{C}$  erwärmt, was nach acht Tagen zu einer vollständigen und selektiven Umsetzung des

Iridiumstannylidins **4** zu  $\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**13**) führt. Analog dazu reagiert  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** auch mit einem kleinen Überschuss an Anilin über einen Zeitraum von vier Tagen bei 50 °C zu dem zweifachen Additionsprodukt  $\text{Ar}^*(\text{PhHN})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**14**) (Schema 21). Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaktion, im Gegensatz zu der Reaktion mit Ammoniak, die Bildung einer Zwischenstufe beobachtet werden kann. Basierend auf charakteristischen Signalen im  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ : Quartett bei –13.71 ppm,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : Singulett mit Zinnsatelliten bei –48.5 ppm) wird bei dieser Zwischenstufe von dem Produkt einer einfachen Addition von Anilin an die  $\text{Ir}\equiv\text{Sn}$ -Dreifachbindung, analog zu Verbindung **12**, ausgegangen. Da stets beide Produkte parallel in der Reaktionsmischung vorliegen, kann die Zwischenstufe nicht gezielt hergestellt und isoliert werden. In dieser Reaktion kann die Bildung der Zwischenstufe vermutlich deshalb beobachtet werden, weil der Überschuss an Anilin in der Reaktionslösung deutlich geringer ist als in der analogen Reaktion mit Ammoniak. Zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignete Kristalle von Verbindung **13** und **14** können aus einer konzentrierten *n*-Hexan- (**13**) bzw. Toluol-Lösung (**14**) bei –38 °C erhalten werden.

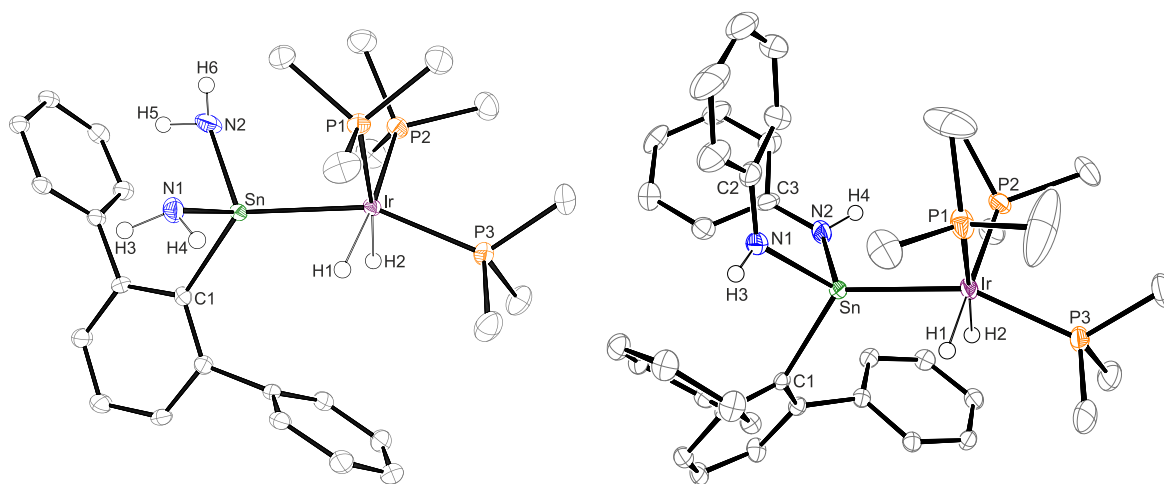


**Schema 21.** Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit Ammoniak und Anilin zu den Produkten  $\text{Ar}^*(\text{RHN})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (R = H (**13**), Ph (**14**)).

Das Iridiumgermylidin **3** reagiert weder mit Ammoniak noch mit einem großen Überschuss an Anilin. Selbst das Heizen der Reaktionsmischungen auf 80 °C für mehrere Tage lässt in den NMR-spektroskopischen Kontrollen keine Reaktionen erkennen. Auch hier steht die verminderte Reaktivität von **3** verglichen mit der des Iridiumstannylidins **4** im Einklang mit den abnehmenden Bindungsdissoziationsenergien der Iridium-Tetrel-Dreifachbindungen mit steigender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements (vgl. Kapitel 4.1.3).

Die Molekülstrukturen von **13** und **14** zeigen eine mit Verbindung **11** vergleichbare räumliche Struktur an den Zinn- und Iridiumatomen (vgl. Abbildung 13, rechts). Das Zinnatom ist in beiden Strukturen jeweils durch die beiden Amidoliganden, das Iridiumfragment  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}-(\text{PMe}_3)_3\}]$  und den Terphenylliganden verzerrt tetraedrisch umgeben, während die Iridiumatome jeweils eine oktaedrische Koordinationsumgebung aufweisen (Abbildung 15). Die Zinn-gebundenen Amidoliganden weisen aufgrund der am Stickstoff lokalisierten freien Elektronenpaare jeweils eine trigonal pyramidale Koordination auf. Während es einige wenige Literaturbeispiele für das  $[\text{Sn}-\text{NH}_2]$ -Fragment gibt, ist das Motiv von zwei Zinn-gebundenen  $\text{NH}_2$ -Liganden in der Literatur noch nicht bekannt.<sup>[298, 307-310]</sup> Von dem Motiv eines Diamido-substituierten Zinnatoms  $[\text{Sn}-(\text{NR}_2)_2]$  (R = organischer Rest) wurde in der

Literatur jedoch bereits berichtet.<sup>[314-318]</sup> Die Zinn-Stickstoff-Bindungslängen in diesen Motiven erstrecken sich dabei über einen Bereich von 1.980(4)–2.260(3) Å.<sup>[314-317]</sup> Die entsprechenden Bindungslängen in den zweifachen Aminadditionsprodukten **13** (Sn-N1: 2.086(2) Å, Sn-N2: 2.066(2) Å) und **14** (Sn-N1: 2.102(3) Å, Sn-N2: 2.092(4) Å) liegen damit in dem für dieses Motiv bekannten Bindungslängenbereich und können als Einfachbindungen zwischen Zinn und Stickstoff interpretiert werden.<sup>[314-317]</sup> Die Ir-Sn-Bindungslängen (**13**: 2.59890(18) Å, **14**: 2.6154(3) Å) liegen ebenfalls im Bereich vergleichbarer literaturbekannter Einfachbindungen (2.5167(3)–2.709(4) Å, *vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup> Die geringfügig größeren interatomaren Zinn-Stickstoff-Abstände sowie die etwas größere Iridium-Zinn-Bindungslänge in Verbindung **14** sind vermutlich auf den erhöhten sterischen Anspruch der Phenylgruppen an den Stickstoffatomen, verglichen mit den Protonen in **13**, zurückzuführen.



**Abbildung 15.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von  $\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**13**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$  und  $\text{Ar}^*(\text{PhHN})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**14**) in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und, im Fall von Verbindung **14**, kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. H1–H6 (**13**) bzw. H1–H4 (**14**) wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **13**: Ir-Sn 2.59890(18), Sn-C1 2.226(2), Sn-N1 2.086(2), Sn-N2 2.066(2), Ir-P1 2.3238(6), Ir-P2 2.3106(6), Ir-P3 2.2858(6), Ir-H1 1.586(17), Ir-H2 1.564(18), N1-H3 0.977(17), N1-H4 0.965(17), N2-H5 0.955(17), N2-H6 0.988(17), C1-Sn-Ir 128.15(5), Sn-Ir-P3 155.449(16), Ir-Sn-N1 109.77(6), Ir-Sn-N2 111.04(6), N1-Sn-N2 101.56(9); Verbindung **14**: Ir-Sn 2.6154(3), Sn-C1 2.222(3), Sn-N1 2.102(3), Sn-N2 2.092(4), Ir-P1 2.3323(11), Ir-P2 2.3204(11), Ir-P3 2.2979(10), Ir-H1 1.552(19), Ir-H2 1.554(19), N1-H3 0.88(5), N1-C2 1.382(5), N2-H4 0.83(5), N2-C3 1.354(5), C1-Sn-Ir 125.00(9), Sn-Ir-P3 154.16(3), Ir-Sn-N1 121.49(10), Ir-Sn-N2 113.33(9), N1-Sn-N2 95.49(14).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Diamidospezies **13** und **14** zeigen jeweils zwei charakteristische Resonanzen. Beide zeigen bei hohen Frequenzen jeweils ein Multiplett (**13**: –14.29 ppm bis –13.50 ppm, **14**: –14.49 ppm bis –13.50 ppm), welches wie zuvor beschrieben den Iridium-gebundenen Wasserstoffatomen der  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}-(\text{PMe}_3)_3\}]$ -Fragmente zugeordnet werden kann.<sup>[3, 5]</sup> Außerdem kann für beide Verbindungen je ein Signal für die Stickstoff-gebundenen Protonen gefunden werden. Die chemische Verschiebung dieser Signale unterscheidet sich jedoch signifikant. Die Resonanz der vier Sn–NH<sub>2</sub>-Protonen in Verbindung **13** wird als Singulett mit Zinnsatelliten bei einer chemischen

Verschiebung von  $-0.30$  ppm gefunden ( $^2J_{119/117\text{Sn-H}} = 23.1$  Hz). Die Verschiebung sowie die Kopplungskonstante liegen in dem Bereich, der für analoge Bindungsmotive berichtet wurde ( $[\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})\text{Sn}\{\textit{ortho}\text{-C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2\}\text{BH}(\text{M}^e\text{NHC})][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$ :  $\delta = -1.07$  ppm ( $^2J_{\text{Sn-H}} = 33$  Hz), ( $^{\text{Dipp}}\text{NHC})_2\text{SnH}(\text{NH}_2)$ :  $\delta = -1.91$  ppm ( $^2J_{\text{Sn-H}} = 23$  Hz)).<sup>[298, 310]</sup> Das Protonensignal der Sn–NHPh-Fragmente hingegen liegt weiter im Tieffeld bei  $2.59$  ppm mit einer etwas größeren Kopplungskonstante von  $39.4$  Hz. Diese Verschiebung hin zu hohen Frequenzen ist für die Protonen arylsubstituierter Amidoliganden am Zinn in der Literatur bereits bekannt.<sup>[319-321]</sup>

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Additionsprodukte **13** und **14** sind die in Kapitel 4.2.2 ausführlich beschriebenen charakteristischen Signale des  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\textit{fac}\text{-(PMe}_3)_3\}]$ -Fragments zu sehen.<sup>3</sup> In beiden Spektren ist jeweils ein den *trans*-ständigen Phosphanliganden zuzuordnendes Triplett mit separat aufgelösten  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten (**13**:  $-53.2$  ppm,  $^2J_{119\text{Sn-P(trans)}} = 1882.3$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-P(trans)}} = 1798.7$  Hz,  $^2J_{\text{P(trans)-P(cis)}} = 15.3$  Hz; **14**:  $-53.9$  ppm,  $^2J_{119\text{Sn-P(trans)}} = 1982.8$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-P(trans)}} = 1895.5$  Hz,  $^2J_{\text{P(trans)-P(cis)}} = 14.6$  Hz) zu sehen. Ergänzend dazu zeigt jedes der Spektren ein Dublett mit Zinnsatelliten, welches den jeweils *cis*-ständigen Phosphanliganden zugeordnet werden kann (**13**:  $-59.0$  ppm,  $^2J_{\text{P(cis)-P(trans)}} = 15.6$  Hz; **14**:  $-63.7$  ppm,  $^2J_{\text{P(cis)-P(trans)}} = 14.3$  Hz). Bemerkenswerterweise sind die Zinnsatelliten des Dubletts im Fall von Verbindung **13** trotz der verhältnismäßig kleinen Kopplungskonstante so gut aufgelöst, dass die Kopplungskonstanten der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten separat bestimmt werden können ( $^2J_{119\text{Sn-P(cis)}} = 144.0$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-P(cis)}} = 138.1$  Hz), während dies bei Verbindung **14** wie bereits zuvor beobachtet nicht möglich ist ( $^2J_{119/117\text{Sn-P(cis)}} = 140.5$  Hz). Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Verbindung **13** und **14** entsprechend den erhöhten Koordinationszahlen am Zinn und passend zu den jeweiligen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren jeweils ein Dublett vom Triplett bei  $-132$  ppm (**13**) und  $-231$  ppm (**14**). Die Kopplungskonstanten stimmen dabei mit den bei den Zinnsatelliten beobachteten Kopplungen überein.

Die Absorptionsbanden der N–H- und Ir–H-Bindungen können in den IR-Spektren bei den für diese Bindungen charakteristischen Wellenzahlen gefunden werden (**13**: N–H:  $3628\text{ cm}^{-1}$ , Ir–H:  $2047\text{ cm}^{-1}$ ; **14**: N–H:  $3370\text{ cm}^{-1}$ , Ir–H:  $2034\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[5, 276, 322-323]</sup> wenngleich die Wellenzahl der N–H-Schwingung in Verbindung **13** etwas höher liegt als in vergleichbaren literaturbekannten Beispielen für das Sn–NH<sub>2</sub>-Fragment ( $[\text{Ar}^*\text{SnNH}_2]_2$ :  $3357, 3260\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[308]</sup>

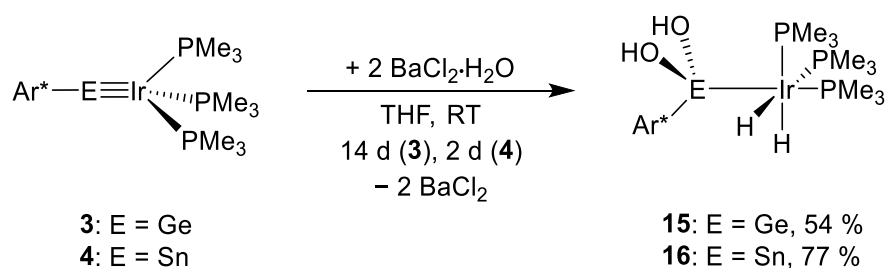
Während von einer einfachen Addition von Aminen an Übergangsmetalltetrylidine bereits in der Literatur berichtet wurde,<sup>[156]</sup> gibt es keine Beispiele für die hier beobachtete Reaktion einer Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindung mit zwei Äquivalenten eines Amins. Die N–H-Bindungen des Ammoniaks und Anilins werden unter milden Bedingungen ( $45\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) gespalten und so selektiv Diamido-Zinn-Komplexe erhalten. Diese Reaktionen können mit der kooperativen Aktivierung von einem Äquivalent Ammoniak bzw. Hydrazin an den Tetrelavinyllkationen  $[\text{TbbE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  (E = Ge, Sn) verglichen werden, die von Auer im Rahmen seiner Dissertation untersucht wurden.<sup>[3, 5]</sup>

<sup>3</sup> Für eine exemplarische Darstellung dieser Signale siehe Abbildung 17, Seite 55.

#### 4.2.5 Reaktionen mit Wasser

Neben der Reaktion mit Ammoniak und Hydrazin konnte *Auer* im Rahmen seiner Promotion auch zeigen, dass das Cobaltstannylidin  $\text{TbbSn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  mit zwei Äquivalenten Wasser zu  $\text{Tbb}(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Co}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  reagiert, dessen grundlegende molekulare Struktur mit der der zuvor diskutierten Verbindungen **13** und **14** vergleichbar ist.<sup>[4]</sup> Außerdem gelang ihm die Addition von je einem Äquivalent Wasser an die Doppelbindung der Tetrelavinylkationen  $[\text{TbbE}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ).<sup>[3, 5]</sup> Analog dazu konnte auch *Manegold* zeitgleich zu dieser Arbeit zeigen, dass die Rhodiumtetrylidine des Germaniums und Zinns mit je zwei Äquivalenten Wasser zu den entsprechenden Dihydroxid-Verbindungen  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{E}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) reagieren.<sup>[6]</sup> Außerdem berichten *Filippou et al.*, dass das Molybdänsilylidin  $\text{Ar}^*\text{Si}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ , welches mit einem Äquivalent Ammoniak reagiert, auf gleiche Weise auch mit Wasser zu  $\text{Ar}^*(\text{HO})\text{SiHMo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  reagiert.<sup>[156]</sup>

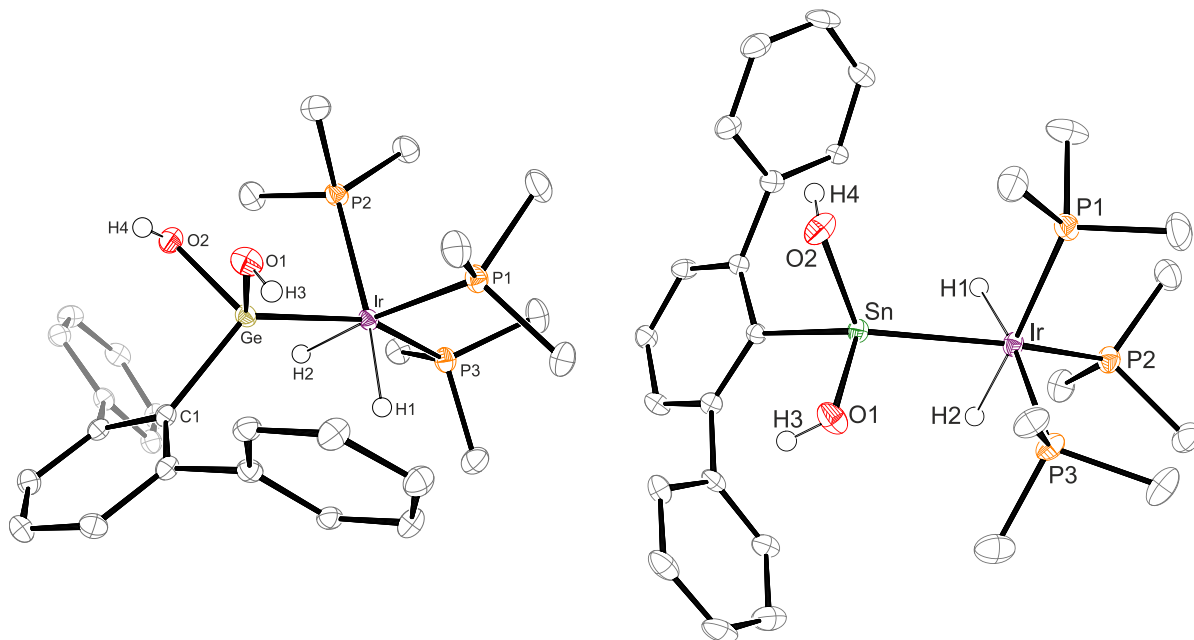
Um zu überprüfen, ob die Iridiumtetrylidine [Ir≡Ge] **3** und [Ir≡Sn] **4** mit Wasser eine vergleichbare Reaktion wie mit Ammoniak und Anilin zeigen, werden Benzol-Lösungen der Tetrylidine **3** und **4** jeweils mit sechs Äquivalenten BaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O umgesetzt und bei Raumtemperatur für mehrere Tage gerührt. BaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O wird dabei als leicht zu kontrollierende Alternative zu reinem Wasser eingesetzt, da dieses sowohl einwiegbare als auch unter Inertbedingungen in der Glovebox gut handhabbar ist. Nach Filtration zeigt die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle jedoch in beiden Fällen nur eine sehr langsame Reaktion. Um die Löslichkeit des Wassers zu erhöhen und damit die Reaktion zu beschleunigen, wird THF als ein alternatives Lösungsmittel verwendet. Durch diese Änderung kann nach einigen Tagen in beiden Ansätzen eine Farbänderung der zu Beginn intensiv gefärbten Reaktionsmischungen beobachtet werden. Während das Iridiumgermylidin **3** erst nach 14 Tagen eine vollständige Reaktion zeigt, deutet bei dem Stannylidin **4** bereits nach zwei Tagen eine vollständige Entfärbung der Reaktionsmischung auf eine abgeschlossene Reaktion hin. Die beiden isostrukturellen Produkte Ar\*(HO)<sub>2</sub>E–Ir(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (E = Ge (**15**), Sn (**16**)) (Schema 22) können nach Aufarbeitung der Reaktionsmischungen aus einer Methylcyclohexan-Lösung bei –38 °C (**15**) bzw. einer *n*-Pentan-Lösung bei Raumtemperatur (**16**) kristallisiert und röntgendiffraktometrisch analysiert werden.



**Schema 22.** Reaktion der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu den Produkten  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{E}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**15**),  $\text{Sn}$  (**16**)).

Die Produkte dieser Reaktionen zeigen ein zu den Amin-Reaktionen vergleichbares Strukturmotiv. In beiden Reaktionen reagiert das Tetrylidin jeweils mit zwei Äquivalenten Wasser in O-H-Bindungsadditions-Reaktionen. Das Iridiumatom liegt in beiden Produkten **15** und **16** oktaedrisch

koordiniert vor, während die Hydroxid-Liganden jeweils an das verzerrt tetraedrisch koordinierte Gruppe 14-Element koordinieren (Abbildung 16). Ein vergleichbares Strukturmotiv wurde sowohl von *Auer* in  $\text{Tbb}(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Co}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  als auch von *Manegold* in  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{E}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge, Sn) gefunden.<sup>[4, 6]</sup>



**Abbildung 16.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**15**) in monoklinischer Raumgruppe  $P2_1/c$  und  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**16**) in orthorhombischer Raumgruppe  $Pna2_1$ . In den Elementarzellen liegen jeweils zwei kristallografisch unabhängige Moleküleinheiten vor, von denen nur je eine dargestellt ist. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. H1–H4 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **15**: Ir–Ge 2.4226(2), Ge–C1 2.0220(19), Ge–O1 1.8322(14), Ge–O2 1.8183(14), Ir–P1 2.3189(5), Ir–P2 2.3264(5), Ir–P3 2.3007(5), Ir–H1 1.56(3), Ir–H2 1.55(2), O1–H3 0.76(3), O2–H4 0.68(3), C1–Ge–Ir 126.71(5), Ge–Ir–P2 157.882(14), Ir–Ge–O1 120.03(5), Ir–Ge–O2 112.19(5), O1–Ge–O2 91.61(7); Verbindung **16**: Ir–Sn 2.5861(5), Sn–C1 2.224(6), Sn–O1 2.008(4), Sn–O2 2.017(4), Ir–P1 2.3204(16), Ir–P2 2.2864(15), Ir–P3 2.3312(16), Ir–H1 1.58(3), Ir–H2 1.58(3), O1–H3 0.81(9), O2–H4 0.72(9), C1–Sn–Ir 124.75(14), Sn–Ir–P2 151.86(5), Ir–Sn–O1 107.75(15), Ir–Sn–O2 118.64(16), O1–Sn–O2 93.8(2).

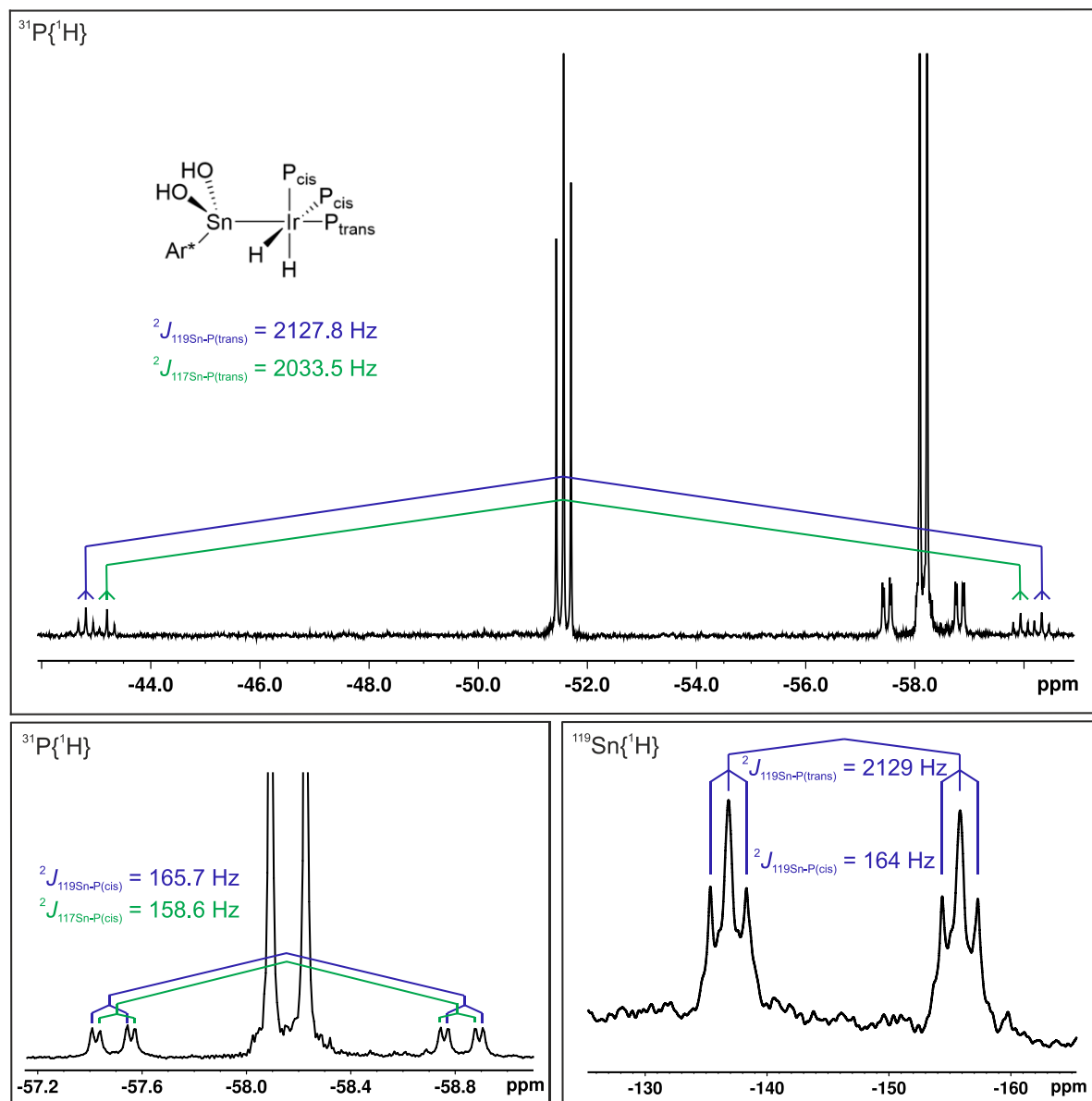
Der interatomare Iridium-Germanium-Abstand in Verbindung **15** liegt mit 2.4226(2) Å in dem Bereich, der in der Literatur für entsprechende Einfachbindungen diskutiert wird (2.3344(3)–2.5381(7) Å, *vide supra*).<sup>[5, 254]</sup> Das Motiv des tetraedrisch koordinierten Germaniumdihydroxids ist in der Literatur bereits bekannt, wenngleich die Anzahl an kristallographisch charakterisierten Beispielen überschaubar ist.<sup>[253, 324–332]</sup> Die in Verbindung **15** gefundenen Ge–O-Einfachbindungen liegen mit 1.8322(14) Å und 1.8183(14) Å am oberen Ende des in der Literatur beobachteten Bindungslängenbereichs in Germaniumdihydroxiden (1.736(2)–1.830(2) Å).<sup>[253, 324–332]</sup> Außerdem sind die interatomaren Germanium-Sauerstoff-Abstände sehr ähnlich zu den entsprechenden Bindungen des Rhodiumanalogons von *Manegold*, die in einem Bereich von 1.8198(10)–1.8288(10) Å liegen.<sup>[6]</sup> Auch das Motiv von zwei Hydroxid-Liganden an einem tetraedrisch koordinierten Zinnatom ist in der Literatur bekannt.<sup>[4, 331–338]</sup> Die in der Molekülstruktur von Verbindung **16** gefundenen

Sn-O-Bindungslängen (2.008(4), 2.017(4) Å) liegen auch hier sehr nahe an denen des Rhodiumanalogons von *Manegold* (2.013(3), 2.029(3) Å) und sind in dem Bereich, der in der Literatur für vergleichbare Struktur motive gefunden wird (1.933(4)–2.039(7) Å).<sup>[4, 331–338]</sup> Die Ir–Sn-Bindung (2.5861(5) Å) kann mit literaturbekannten Einfachbindungen verglichen werden, für die Bindungslängen im Bereich von 2.5167(3) Å bis 2.709(4) Å diskutiert werden (*vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup>

In den beiden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dihydroxide **15** und **16** ist bei hohen Frequenzen das für das [Ir(H)<sub>2</sub>{*fac*-(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]-Fragment charakteristische Multiplett zu erkennen, welches den Iridium-gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann (**15**: –13.65 ppm bis –13.39 ppm, **16**: –14.49 ppm bis –13.67 ppm). Außerdem zeigen beide Spektren neben den erwarteten Signalen für die Phosphanliganden und den Terphenylliganden je ein Signal für die Protonen der Hydroxidgruppen. Dieses wird im Fall von Verbindung **15** als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 1.02–1.05 ppm gefunden. Diese Verschiebung ist sehr ähnlich zu der von *Manegold* beobachteten Verschiebung für die analoge Rhodiumverbindung Ar\*(HO)<sub>2</sub>Ge–Rh(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.96–0.98 ppm).<sup>[6]</sup> Wenngleich es Beispiele für ähnliche Verschiebungen Germanium-gebundener Hydroxidgruppen gibt (1.49 ppm (Chloroform-*d*),<sup>[330]</sup> 1.84 ppm (Benzol-*d*<sub>6</sub>)<sup>[327]</sup>), gibt es auch Beispiele, in denen die Resonanz stark tieffeldverschoben vorliegt (7.98 ppm (Benzol-*d*<sub>6</sub>)<sup>[329]</sup> 10.30 ppm (Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>)<sup>[325]</sup>). Ein üblicher Verschiebungsbereich kann für diese Art der Koordination dementsprechend schwer definiert werden. Das Signal, das den Hydroxidgruppen des Zinnanalogons zugeordnet werden kann, ist ein Dublett mit Zinnsatelliten bei einer Verschiebung von 0.25 ppm (<sup>2</sup>*J*<sub>119/117Sn–H</sub> = 34.7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P(trans)–H</sub> = 1.6 Hz). Die Aufspaltung zum Dublett kann dabei auf die Kopplung der Wasserstoffkerne zu dem Phosphorkern des *trans*-ständigen Trimethylphosphan-Liganden zurückgeführt werden (vgl. Ar\*(HO)<sub>2</sub>Sn–Rh(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Dublett bei 0.06 ppm).<sup>[6]</sup> Auch für Zinn-gebundene Hydroxidliganden kann kein üblicher Verschiebungsbereich angegeben werden, obwohl die Bandbreite an unterschiedlichen chemischen Verschiebungen geringer ist als im Fall des Germaniums (2.28 ppm (Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>)<sup>[336]</sup> 2.50 ppm (Benzol-*d*<sub>6</sub>)<sup>[332]</sup> 4.68 ppm (Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>)<sup>[337]</sup>). Die durch IR-Spektroskopie bestimmten Wellenzahlen der Schwingungen der Iridium-gebundenen Wasserstoffatome (**15**: 2037 cm<sup>–1</sup>, 2057 cm<sup>–1</sup>; **16**: 2036 cm<sup>–1</sup>) sind ähnlich zu in dieser Arbeit bereits diskutierten Werten sowie zu Werten, die in der Literatur für diese Bindungen gefunden werden.<sup>[5, 276]</sup> Außerdem werden in den IR-Spektren auch die für O–H-Bindungen charakteristischen Absorptionsbanden bei sehr hohen Wellenzahlen beobachtet (**15**: 3618 cm<sup>–1</sup>; **16**: 3620 cm<sup>–1</sup>). Diese sind gut vergleichbar mit literaturbekannten Schwingungszahlen für Germaniumdihydroxide (bspw. 3622, 3618, 3248 cm<sup>–1</sup>)<sup>[6, 329–330]</sup> und deren Zinnanaloge (bspw. 3637, 3634, 3611, 3600 cm<sup>–1</sup>).<sup>[4, 6, 332, 335]</sup>

Das <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Komplex **16** zeigt eine Resonanz bei –146 ppm in Form eines Dubletts vom Triplet (<sup>2</sup>*J*<sub>Sn–P(trans)</sub> = 2129 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Sn–P(cis)</sub> = 164 Hz) (Abbildung 17, unten rechts). Die chemische Verschiebung steht im Einklang mit einer erhöhten Koordinationszahl am Zinnatom und ist vergleichbar mit literaturbekannten vierfachkoordinierten Zinn-Dihydroxiden ((Ar<sup>+</sup>)<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>2</sub>: –38 ppm; Ar<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>2</sub>: –148 ppm).<sup>[332, 335]</sup> Das Kopplungsmuster kann auf die Kopplung des Zinnkerns

zu den Iridium-gebundenen Phosphorkernen zurückgeführt werden. Das Rhodiumanalogon  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  von *Manegold* sowie die homologe Cobaltverbindung von *Auer*  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Co}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  zeigen etwas weiter im Tieffeld liegende Zinnresonanzen (35 ppm und 61 ppm).<sup>[4, 6]</sup>

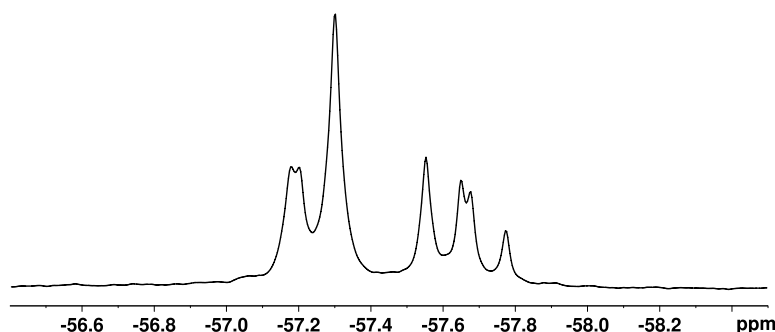


**Abbildung 17.** Ausschnitte des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (oben und unten links) und des  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (unten rechts) von  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (16).

Die Kopplungen im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind auch entsprechend in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Zinn-Dihydroxids **16** zu sehen (Abbildung 17, oben und unten links). Bei einer chemischen Verschiebung von  $-51.6 \text{ ppm}$  ist ein Triplett mit separat aufgelösten  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten zu erkennen ( $^2J_{^{119}\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2127.8 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{^{117}\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2033.5 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P}(\text{trans})-\text{P}(\text{cis})} = 16.1 \text{ Hz}$ ), welches dem *trans*-ständigen Phosphanliganden zugeordnet werden kann. Die *cis*-ständigen Phosphane wiederum zeigen ein Dublett bei  $-58.2 \text{ ppm}$ . Bemerkenswerterweise sind die Zinnsatelliten auch bei

diesem so gut aufgelöst, dass die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten voneinander unterschieden werden können ( $^2J_{^{119}\text{Sn-P(cis)}} = 165.7 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{^{117}\text{Sn-P(cis)}} = 158.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P(cis)-P(trans)}} = 16.4 \text{ Hz}$ ). Die Ausschnitte des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sowie das Signal im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **16** sind repräsentativ für alle Moleküle der allgemeinen Struktur  $\text{Ar}^*(\text{X})_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  in Abbildung 17 dargestellt. Die Phosphor-Phosphor-Kopplung von 16.4 Hz ist in der Abbildung nicht eingezeichnet.

Die Resonanzen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Germaniumdihydroxids **15** weisen entgegen der Erwartung ein deutlich anderes Kopplungsmuster auf als die des Zinnanalogons. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen wäre auch für Verbindung **15** ein Dublett und ein Triplet, jedoch ohne Zinnsatelliten, zu erwarten gewesen. Die tatsächlich beobachteten Resonanzen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Germaniumdihydroxids **15** sind in Abbildung 18 dargestellt.



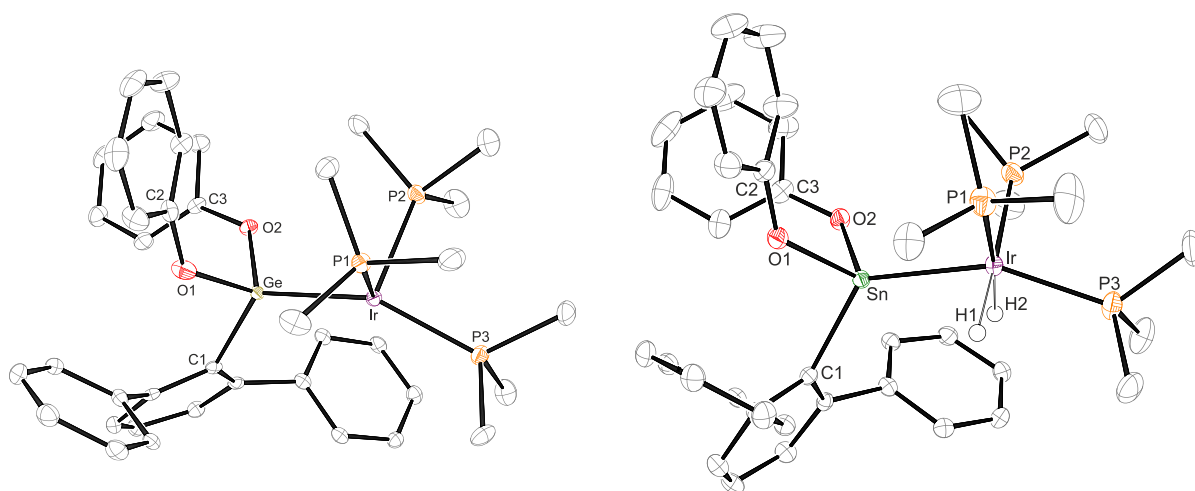
**Abbildung 18.** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Ge-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**15**).

Das Signal wird durch ein stark gekoppeltes  $\text{AB}_2$ -Spinsystem verursacht. Dem A-Teil dieses Systems kann dabei eine chemische Verschiebung von  $-57.6 \text{ ppm}$  und eine Kopplungskonstante von 17.9 Hz zugeordnet werden, während der B-Teil eine chemische Verschiebung von  $-57.3 \text{ ppm}$  und eine Kopplungskonstante von 16.1 Hz aufweist. Warum es durch den Wechsel vom Zinn hin zum Germanium zu einer verstärkten Kopplung zwischen den Phosphanliganden kommt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden.

#### 4.2.6 Reaktionen mit Phenol und Benzoesäure

Neben den zweifachen Additionen von Wasser an die Rhodiumtetrylidine des Germaniums und Zinns konnte *Manegold* im Rahmen ihrer Dissertation außerdem zeigen, dass das Rhodiumstannylidin auch mit zwei Äquivalenten Phenol analog zu Wasser reagiert.<sup>[6]</sup> Neben den von *Auer*, *Manegold* und *Filippou et al.* berichteten Reaktionen von Übergangsmetalltetrylidinen mit Wasser bzw. mit Phenol gibt es nur eine weitere Publikation in der Literatur, in der von der Addition einer O–H-Bindung an eine Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindung berichtet wird.<sup>[4, 6, 156]</sup> Die Gruppe um *Tobita* konnte zeigen, dass das Wolframgermylidin  $\{(\text{TMS})_3\text{C}\}\text{Ge}\equiv\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$  mit Methanol, Ethanol oder *iso*-Propanol zu der entsprechenden Verbindung  $\{(\text{TMS})_3\text{C}\}(\text{RO})\text{Ge}=\text{WH}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$ ) reagiert.<sup>[178]</sup>





**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**17**) in orthorhombischer Raumgruppe *Pbca* und  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**18**) in monokliner Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Im Fall von Verbindung **17** wurden die Iridium-gebundenen Wasserstoffatome nicht in der Restelektronendichte gefunden und auch nicht angerechnet. Im Fall von Verbindung **18** wurden H1 und H2 in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **17**: Ir-Ge 2.430(3), Ge-C1 2.004(5), Ge-O1 1.800(3), Ge-O2 1.877(4), Ir-P1 2.3428(12), Ir-P2 2.3260(19), Ir-P3 2.2969(11), O1-C2 1.350(4), O2-C3 1.359(4), C1-Ge-Ir 123.87(18), Ge-Ir-P3 150.90(10), Ir-Ge-O1 120.42(19), Ir-Ge-O2 120.42(19), O1-Ge-O2 98.77(19); Verbindung **18**: Ir-Sn 2.58182(17), Sn-C1 2.204(2), Sn-O1 2.0445(15), Sn-O2 2.0560(15), Ir-P1 2.3227(6), Ir-P2 2.3305(6), Ir-P3 2.2890(6), Ir-H1 1.51(3), Ir-H2 1.56(3), O1-C2 1.346(3), O2-C3 1.346(3), C1-Sn-Ir 126.81(5), Sn-Ir-P3 153.691(17), Ir-Sn-O1 121.33(5), Ir-Sn-O2 111.24(4), O1-Sn-O2 94.14(6).

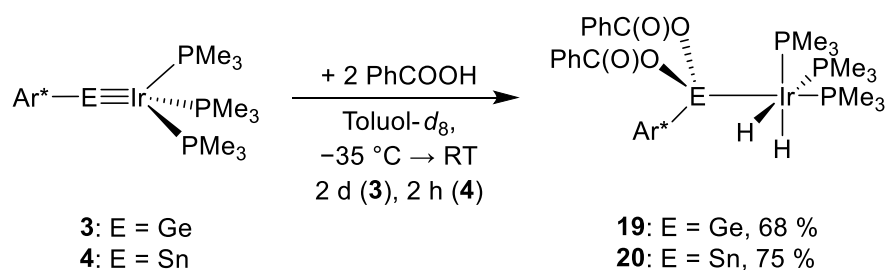
Die Ge-O-Bindungslängen der Arylalkoholat-Substituenten in Verbindung **17** (1.800(3), 1.877(4) Å) sind etwas länger als die in den wenigen literaturbekannten Beispielen Germanium-gebundener Arylalkoholatreste beobachteten Bindungslängen bei vierfachkoordinierten Germaniumatomen. Der Bereich der für dieses Bindungsmotiv gefundenen interatomaren Ge-O-Abstände erstreckt sich von 1.720(4) Å bis 1.797(6) Å in  $(2,3,5,6\text{-Ph}_4\text{-C}_6\text{HO})_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)$  bzw.  $(\text{MesO})_3\text{GeC}(\text{COOMe})\text{CH}(\text{COOMe})$ .<sup>[314, 339-341]</sup> Längere Germanium-Sauerstoff-Bindungen wurden lediglich in einem Dimethoxy-substituierten, tetraedrisch koordinierten Germaniumkomplex beobachtet (1.945(5), 1.936(4) Å).<sup>[342]</sup> Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei der Betrachtung des Zinnanalogons. Auch hier gibt es nur wenige Literaturbeispiele für tetraedrische, Dialkoholat-substituierte Zinnatome. Die Sn-O-Bindungslängen in Verbindung **18** liegen mit 2.0445(15) Å und 2.0560(15) Å im Bereich dokumentierter interatomarer Sn-O-Abstände (1.980(3)–2.162(1) Å).<sup>[314, 343-345]</sup> Außerdem sind diese Bindungslängen gut mit den von *Manegold* berichteten interatomaren Sn-O-Abständen in dem entsprechenden Rhodiumanalogon  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Sn}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  vergleichbar (2.0436(12), 2.0577(11) Å).<sup>[6]</sup> Die interatomaren Iridium-Tetrel-Abstände liegen mit 2.430(3) Å (Ir-Ge in **17**) und 2.58182(17) Å (Ir-Sn in **18**) im Bereich charakterisierter Einfachbindungen in der Literatur (Ir-Ge: 2.3344(3)–2.5381(7) Å, Ir-Sn: 2.5167(3)–2.7090(4) Å, *vide supra*).<sup>[3, 5, 254, 258]</sup>

Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **18** zeigt bei einer chemischen Verschiebung von –230 ppm ein Dublett vom Triplet ( $^2J_{\text{Sn-P}(\text{trans})} = 2187 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-P}(\text{cis})} = 162 \text{ Hz}$ ), dessen

Hochfeldverschiebung mit einer hohen Koordinationszahl am Zinnatom im Einklang steht (vgl.  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  von *Manegold*:  $-21$  ppm).<sup>[6]</sup> Das Kopplungsmuster kann auch hier auf die Kopplung des Zinnkerns zu den Iridium-gebundenen Phosphoratomen zurückgeführt werden. Die Absorptionsbanden der Ir–H-Schwingungen im IR-Spektrum werden bei  $2023\text{ cm}^{-1}$ ,  $2050\text{ cm}^{-1}$  (**17**) und  $2029\text{ cm}^{-1}$  (**18**) gefunden, die damit im bereits bekannten Wellenzahlenbereich für Iridiumhydride liegen.<sup>[5, 276]</sup>

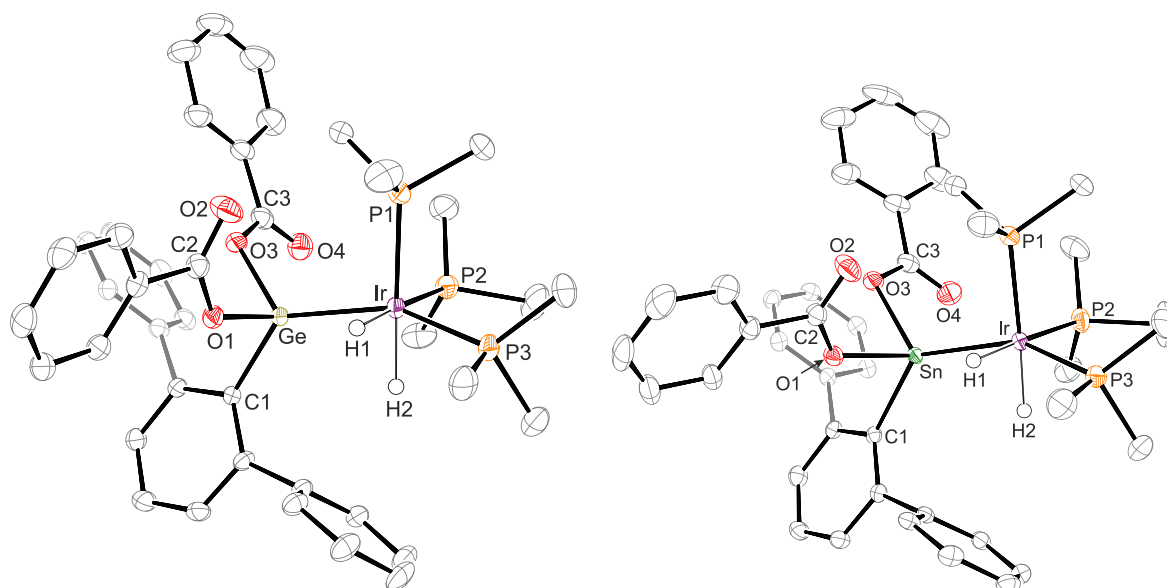
Im Gegensatz zu der von *Tobita et al.* berichteten Reaktion eines Wolframgermylidins mit einem Äquivalent Methanol, Ethanol oder *iso*-Propanol reagieren  $[\text{Ir}=\text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** wie bereits bei Wasser beobachtet auch mit Phenol in einer zweifachen Bindungsaddition an die Iridium-Tetrel-Einheit.<sup>[178]</sup>

Analog zu den Reaktionen mit Phenol wurde abschließend auch das Reaktionsverhalten der Iridiumtetrylidine **3** und **4** gegenüber zwei Äquivalenten Benzoesäure untersucht. Beide Reaktionen werden bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Werden die Reaktionskomponenten vor der Zusammenführung nicht ausreichend vorgekühlt, ist in beiden Fällen eine unselektive Reaktion zu beobachten. Die Reaktion des Stannylidins **4** mit Benzoesäure ist bereits nach zwei Stunden vollständig, was sich an einer Farbänderung der dunkelbraunen Lösung des Iridiumstannylidins **4** hin zu einer farblosen Reaktionsmischung bemerkbar macht. In der Reaktion des Germylidins **3** mit Benzoesäure kann erst nach zwei Tagen eine vollständige, selektive Reaktion detektiert werden. Die beiden Produkte  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{E}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge (**19**), Sn (**20**)) werden durch Kristallisation bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert (Schema 24). Verbindung **20** wird dabei aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung kristallisiert, während das Germaniumanalogon **19** aus einer 1:1-Mischung von *n*-Hexan und Diethylether kristallisiert werden kann. In beiden Fällen werden farblose Kristalle erhalten.



**Schema 24.** Reaktion der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit Benzoesäure zu den Produkten  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{E}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (E = Ge (**19**), Sn (**20**)).

Die durch Röntgendiffraktometrie erhaltenen Molekülstrukturen der Verbindungen **19** und **20** bestätigen die anhand der NMR-Spektren zuvor bereits vermutete zweifache Addition an die entsprechende Iridium-Tetrel-Einheit. Eine analoge Reaktion beobachtet auch *Manegold* bei der Umsetzung des Rhodiumstannylidins  $\text{Ar}^*\text{Sn}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$  mit Benzoesäure.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 20.** ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**19**) und  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**20**) in monokliner Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Elementarzelle von **19** liegen zwei kristallografisch unabhängige Moleküleinheiten vor, von denen nur eine dargestellt ist. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und, im Fall von Verbindung **20**, kokristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. H1 und H2 wurden jeweils in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **19**: Ir-Ge 2.4198(3), Ge-C1 2.015(3), Ge-O1 1.8322(14), Ge-O3 1.8940(19), Ir-P1 2.3458(7), Ir-P2 2.3372(9), Ir-P3 2.2904(8), Ir-H1 1.571(18), Ir-H2 1.509(18), O1-C2 1.307(3), C2-O2 1.213(4), O3-C3 1.305(4), C3-O4 1.220(4), C1-Ge-Ir 128.29(7), Ge-Ir-P3 149.08(2), Ir-Ge-O1 116.79(6), Ir-Ge-O3 120.32(6), O1-Ge-O3 87.19(9); Verbindung **20**: Ir-Sn 2.57694(19), Sn-C1 2.199(2), Sn-O1 2.0985(18), Sn-O3 2.1105(18), Ir-P1 2.3413(7), Ir-P2 2.3358(8), Ir-P3 2.2774(7), Ir-H1 1.53(4), Ir-H2 1.55(4), O1-C2 1.298(3), C2-O2 1.219(3), O3-C3 1.294(3), C3-O4 1.232(4), C1-Sn-Ir 131.21(6), Sn-Ir-P3 149.21(2), Ir-Sn-O1 116.44(5), Ir-Sn-O3 119.92(5), O1-Sn-O3 82.95(7).

Die in Abbildung 20 dargestellten Molekülstrukturen weisen deutliche Ähnlichkeiten zu den zuvor diskutierten Molekülstrukturen der Verbindungen **15–18** auf. Auch hier liegen die interatomaren Iridium-Tetrel-Abstände mit 2.4198(3) Å (Ir–Ge in **19**) und 2.57694(19) Å (Ir–Sn in **20**) im Bereich literaturbekannter Einfachbindungen (Ir–Ge: 2.3344(3)–2.5381(7) Å, Ir–Sn: 2.5167(3)–2.7090(4) Å, *vide supra*).<sup>[3, 5, 254, 258]</sup> Ein Trend bezüglich dieser Bindungslängen in Abhängigkeit von den Substituenten an den Tetrel-gebundenen Sauerstoffatomen (R = H, Ph, C(O)Ph) ist nicht erkennbar. Die Koordination von zwei oder mehr Carboxylat-Substituenten an ein vierfachkoordiniertes Germaniumatom ist ein seltenes Strukturmotiv. Nach bestem Wissen des Autors gibt es für ein solches Bindungsmuster nur ein Beispiel in der Literatur. Die Ge–O-Bindungslängen in  $\text{Ge}(\text{OAc})_4$  sind mit 1.775(1) Å etwas kürzer als in Verbindung **19** (1.8322(14), 1.8940(19) Å).<sup>[346]</sup> In Beispielen, in denen nur ein Carboxylat-Ligand an ein Germaniumatom gebunden ist, liegen die Ge–O-Bindungslängen in einem Bereich von 1.83(2)–2.073(3) Å.<sup>[347–351]</sup> Die meisten dieser Komplexe zeigen im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei für C=O-Schwingungen charakteristischen Wellenzahlen (1613–1699  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[346–349]</sup> Auch im IR-Spektrum von **19** können in diesem Bereich Absorptionsbanden gefunden und den Valenzschwingungen der C=O-Bindungen zugeordnet werden (1657, 1670  $\text{cm}^{-1}$ ).

Außerdem kann eine Schwingungsbande für die Iridium-gebundenen Wasserstoffatome bei  $2073\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden.<sup>[5, 276]</sup>

Ähnliche Schwingungsbanden werden auch in dem IR-Spektrum des Zinnanalogons **20** gefunden. Die Banden der Iridium-gebundenen Wasserstoffatome werden bei einer Wellenzahl von  $2025\text{ cm}^{-1}$  gemessen, während die Absorptionsbande der C=O-Schwingung bei  $1649\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden, die damit im Bereich vergleichbarer Carboxylat-Koordinationen am Zinn liegen ( $1604\text{--}1726\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[352-354]</sup> In diesen und weiteren Beispielen für das Zinn-Dicarboxylat-Motiv sind die Bindungslängen der Sn–O-Einfachbindungen im Bereich von  $2.031(7)\text{ Å}$  bis  $2.191(9)\text{ Å}$ .<sup>[352-357]</sup> Die entsprechenden Zinn-Sauerstoff-Bindungen in Verbindung **20** sind mit  $2.0985(18)\text{ Å}$  und  $2.1105(18)\text{ Å}$  gut mit diesen Bindungslängen sowie mit den entsprechenden Bindungslängen in  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn-Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  von *Manegold* ( $2.0993(16)$ ,  $2.1143(15)\text{ Å}$ ) vergleichbar.<sup>[6]</sup>

Während Verbindung **19** NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden kann, sind die NMR-Signale des Zinnanalogons **20** bei Raumtemperatur sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stark verbreitert. In dem Versuch, die zugrundeliegende Dynamik zu verlangsamen, wurde die NMR-Probe in Toluol- $d_8$  in  $10\text{ °C}$ -Schritten bis auf  $-60\text{ °C}$  abgekühlt. Eine verbesserte Auflösung konnte so jedoch bei keiner Temperatur erreicht werden. Um dennoch eine vollständige Auswertung mittels NMR-Spektroskopie zu ermöglichen, wurde die Probe anschließend schrittweise auf  $80\text{ °C}$  erwärmt. Bei  $80\text{ °C}$  kann eine gute Auflösung der Signale beobachtet werden. Allerdings wurde bei der anschließenden Messung der 2D-NMR-Spektren beobachtet, dass sich Verbindung **20** bei  $80\text{ °C}$  innerhalb kurzer Zeit zu einer nicht weiter untersuchten Mischung aus Abbauprodukten zersetzt. Daher war im Zuge dieser Arbeit keine vollständige NMR-Charakterisierung dieser Verbindung möglich.

#### 4.2.7 Reaktion mit Wasserstoff

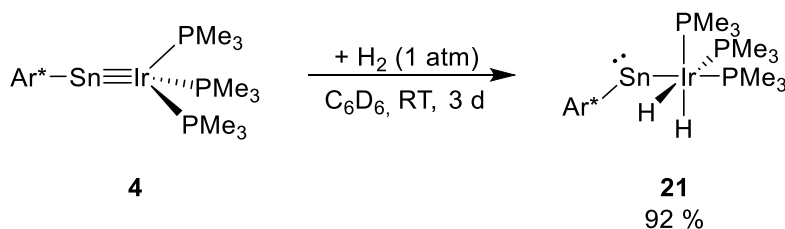
*Widemann* berichtete im Rahmen seiner Dissertation von ausführlichen Untersuchungen der Reaktionen der Rhodiumtetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) mit molekularem Wasserstoff. In diesen Reaktivitätsstudien konnte er zeigen, dass beide Tetrylidine mit einem Äquivalent Wasserstoff unter Oxidation des Rhodiums zu den entsprechenden Dihydridorhodotetrylenen  $\text{Ar}^*\text{E-Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) reagieren.<sup>[1-2]</sup> Während *Widemann* für das Rhodiumplumbylidin ausschließlich die Reaktion mit einem Äquivalent Wasserstoff beobachtete, konnte er zeigen, dass das Dihydridorhodostannylen reversibel mit einem zweiten Äquivalent Wasserstoff zu  $\text{Ar}^*(\text{H})_2\text{Sn-Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  reagiert.<sup>[1-2]</sup> *Manegold* führte diese Untersuchungen fort, indem sie zeigte, dass die homoleptischen Rhodiumtetrylidine  $\text{Ar}^*\text{E}=\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) ebenfalls mit zwei Äquivalenten Wasserstoff zu den Tetrahydriden  $\text{Ar}^*(\text{H})_2\text{E-Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) reagieren. Interessanterweise beobachtete sie in der Reaktion des Rhodiumgermylidins nicht die beim Zinn und Blei beobachtete Zwischenstufe der Reaktion mit nur einem Äquivalent Wasserstoff.<sup>[6]</sup> Grund dafür ist möglicherweise

das hohe Streben des Germaniums zur Oxidationsstufe +IV, was das Beobachten der Zwischenstufe erschwert.

Ausgehend von diesen vorangegangenen Untersuchungen aus der Gruppe von *Wesemann* und nachdem gezeigt werden konnte, dass die Iridiumtetrylidine  $[\text{Ir}=\text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** mit Reagenzien reagieren, die acide Protonen aufweisen, sollte anschließend untersucht werden, ob diese auch eine Reaktivität gegenüber dem unpolaren Wasserstoffmolekül zeigen. Dazu werden Lösungen des Germylidins **3** und Stannylidins **4** in Benzol- $d_6$  jeweils bei Raumtemperatur mit Wasserstoff (1 atm) begast. Im Fall des Iridiumstannylidins **4** zeigt die zuvor braune Reaktionslösung nach drei Tagen bei Raumtemperatur eine smaragdgrüne Färbung. Die NMR-Spektren dieser Probe zeigen einige bereits bekannte Kopplungsmuster. So wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von  $-12.94$  ppm bis  $-12.49$  ppm gefunden, welches aufgrund des charakteristischen Verschiebungsbereichs Iridium-gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann.<sup>[3, 5]</sup> Die Form des Multipletts gibt bereits einen Hinweis darauf, dass das Iridiumatom in Form des bereits bekannten  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}-(\text{PMe}_3)_3\}]$ -Fragments vorliegt. Diese Vermutung wird durch die im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefundenen, für das  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}-(\text{PMe}_3)_3\}]$ -Fragment charakteristischen Phosphor-Resonanzen bestätigt. Die Signale zeigen eine Verbreiterung, weshalb beim Dublett bei  $-61.0$  ppm, welches den *cis*-ständigen Phosphanliganden zugeordnet werden kann, keine Zinnsatelliten beobachtet werden können. Das Triplet bei  $8.2$  ppm hingegen, welches mit dieser chemischen Verschiebung eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung aufweist als vergleichbare, bereits diskutierte Signale des  $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{fac}-(\text{PMe}_3)_3\}]$ -Fragments, hat Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von etwa  $280$  Hz. Diese Kopplung findet sich bei der Zinnresonanz wieder. Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann bei einer chemischen Verschiebung von  $3539$  ppm ein stark verbreitertes Dublett ( $^2J_{\text{Sn-P}(\text{trans})} = 303$  Hz, FWHH =  $270$  Hz) gefunden werden. Die extreme Tieffeldverschiebung dieses Signals deutet auf eine niedrige Koordinationszahl am Zinn hin. Dieser Verschiebungsbereich wird oft bei Metallostannylenen des Typs  $\text{R}-\ddot{\text{Sn}}-[\text{M}]$  ( $\text{R}$  = organischer Rest,  $[\text{M}]$  = Metallfragment mit Ligandensphäre) beobachtet. So zeigen das von *Widemann* isolierte Dihydridorhodostannylen  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  und das von *Power et al.* dargestellte  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  Zinnresonanzen bei  $3296$  ppm und  $2914$  ppm.<sup>[1-2, 196]</sup> Diese NMR-spektroskopischen Beobachtungen legen nahe, dass es sich bei der smaragdgrünen Verbindung um  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**21**) handelt, welches als das Iridiumanalogon zu dem von *Widemann* charakterisierten  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)$  interpretiert werden kann (Schema 25).

Das Dihydrid **21** kann zur Aufreinigung sowohl aus *n*-Hexan als auch aus *n*-Pentan, Toluol, Diethylether und Methylcyclohexan kristallisiert werden. Allerdings sind alle so erhaltenen Kristalle aufgrund von temperaturinduzierten Phasenumwandlungen nicht zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet. Mit Hilfe von IR-Spektroskopie wird ein weiterer Beleg für die Struktur von Verbindung **21** erhalten. In dem IR-Spektrum der smaragdgrünen Verbindung wird eine Absorptionsbande bei  $2025\text{ cm}^{-1}$  gefunden, welche den Iridium-gebundenen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann.<sup>[5, 276]</sup> Die Reaktion von Verbindung **21** mit einem zweiten Äquivalent

Wasserstoff kann weder nach Belichten noch nach dem Heizen für mehrere Tage auf 85 °C beobachtet werden. Überraschenderweise zeigt das Iridiumgermylidin  $[\text{Ir}\equiv\text{Ge}]$  **3** weder bei Raumtemperatur noch bei 85 °C eine Reaktion mit Wasserstoff. Dies steht in starkem Gegensatz zu der von *Manegold* beobachteten Reaktion des Rhodiumgermylidins, welches bereitwillig mit Wasserstoff zu dem Tetrahydrid  $\text{Ar}^*(\text{H})_2\text{Ge}-\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  reagiert.<sup>[6]</sup>

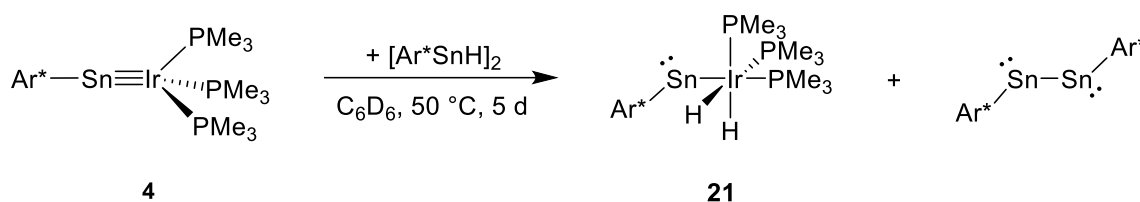


**Schema 25.** Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit Wasserstoff zu dem Produkt  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**21**).

#### 4.2.8 Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$

Nachdem gezeigt werden konnte, dass acide und polarisierte H–X-Bindungen in einfachen oder zweifachen Additionsreaktionen mit den Iridium-Tetrel-Einheiten der Iridiumtetrylidine **3** und **4** reagieren, sollte anschließend untersucht werden, ob die polarisierten Sn–H-Bindungen des Organozinn(II)hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  ebenso an die Dreifachbindungen addieren. Dabei wurde aufgrund des hydridischen Charakters des  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  eine zu den zuvor beobachteten Reaktionen inverse Regioselektivität erwartet. Eine solche Addition wäre ein synthetisch einfacher Zugang zu heterotrinnuklearen Übergangsmetall-Tetrel-Komplexen, wie sie in Kapitel 2.3.4 diskutiert wurden.

Wird  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** mit einem Äquivalent des Zinn(II)hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  umgesetzt, ist bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion zu beobachten. Erst wenn die Reaktionsmischung für mehrere Tage auf 50 °C erhitzt wird, zeigen die Reaktionskontrollen mittels NMR-Spektroskopie eine Reaktion. Diese kommt jedoch nach wenigen Tagen zum Erliegen, obwohl noch immer Iridiumstannylidin **4** in der Reaktionsmischung detektiert wird. Da dies auf eine nicht-stöchiometrische Reaktion der beiden Verbindungen hindeutet, wird ein zweites Äquivalent des  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  zugegeben. Nach insgesamt fünf Tagen bei 50 °C zeigen die NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen eine vollständige Reaktion. Die Reaktionsprodukte können anhand von charakteristischen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Produkte der Reaktion sind das zuvor beschriebene Dihydrido-iridostannylene **21** und das Distannin  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ , welches anhand zweier Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (ein Triplett bei 3.97 ppm und ein Dublett bei 8.65 ppm) eindeutig identifiziert werden kann. Die beiden Produkte deuten auf eine Wasserstofftransferreaktion zwischen dem Organozinn(II)hydrid und dem Iridiumstannylidin **4** hin.<sup>[249]</sup> Bei dieser Redoxreaktion werden die Zinnkerne des Zinn(II)hydrids jeweils von der Oxidationsstufe +II auf die Oxidationsstufe +I reduziert, während das Iridium zweifach oxidiert wird.

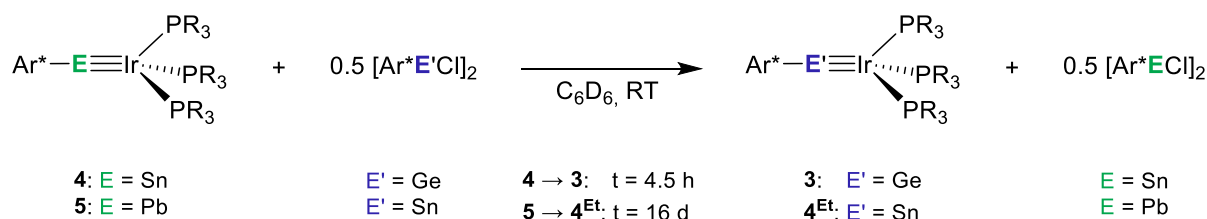


**Schema 26.** Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit [Ar\*SnH]<sub>2</sub> zu dem Dihydrid **21** und dem Distannin Ar\*SnSnAr\*.

Die Gruppe um *Power* konnte zeigen, dass das Organozinn(II)hydrid [Ar\*SnH]<sub>2</sub> durch Erhitzen auf 80 °C unter Abspaltung von Wasserstoff in das Distannin Ar\*SnSnAr\* umgewandelt werden kann.<sup>[358]</sup> In dieser Reaktion wurde jedoch beobachtet, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft, sondern bei einem Edukt:Produkt-Verhältnis von 1:2.35 zum Erliegen kommt. Die von *Power et al.* dokumentierte Bereitschaft des Zinn(II)hydrids zur reduktiven Eliminierung von Wasserstoff wird auch in der in Schema 26 dargestellten Reaktion beobachtet, wenngleich die Reaktionstemperatur 30 °C unter der in der Literatur berichteten Temperatur liegt.<sup>[358]</sup> Zu dem Mechanismus der Wasserstofftransferreaktion kann im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden. Das Iridiumgermylidin **3** reagiert selbst bei erhöhter Temperatur nicht mit [Ar\*SnH]<sub>2</sub>.

#### 4.2.9 Metathese-Reaktionen

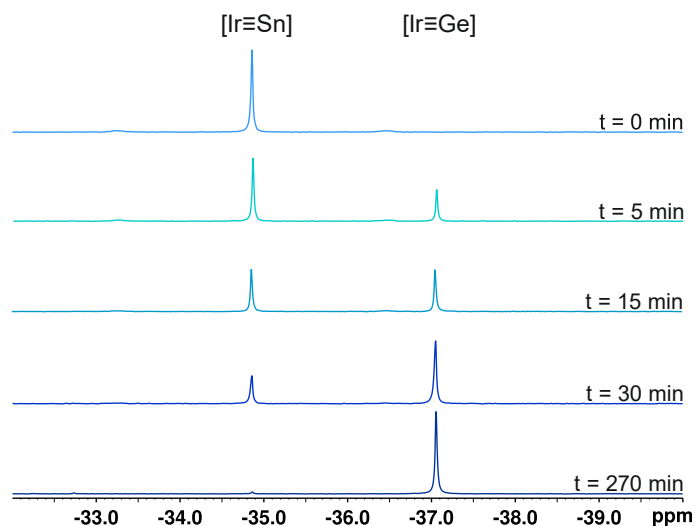
Bei der Umsetzung von [Ir≡Sn] **4** mit [Ar\*SnH]<sub>2</sub> wird eine Redoxreaktion beobachtet, im Zuge derer zwei Wasserstoffatome auf das Iridiumatom übertragen werden. Eine dazu analoge Reaktion wird bei der Umsetzung der Iridiumtetrylidine mit den Organoelement(II)halogeniden [Ar\*ECl]<sub>2</sub> (E = Ge, Sn) nicht beobachtet. Auch die Synthese von heterotrinuklearen Komplexen durch Addition der E—Cl-Bindungen an die Iridium-Tetrel-Einheiten kann nicht beobachtet werden. Stattdessen können in diesen Umsetzungen Metathesereaktionen beobachtet werden (Schema 27).



**Schema 27.** Metathetische Austauschreaktionen, in denen das Iridiumstannylidin **4** (R = Me) und -plumbylidin **5** (R = Et) durch Umsetzung mit den Organoelement(II)halogeniden [Ar\*ECl]<sub>2</sub> (E = Ge, Sn) des jeweils leichteren Gruppe 14-Elements in das entsprechend leichtere Iridiumtetrylidin **3** (R = Me) bzw. **4**<sup>Et</sup> (R = Et) umgewandelt werden können.

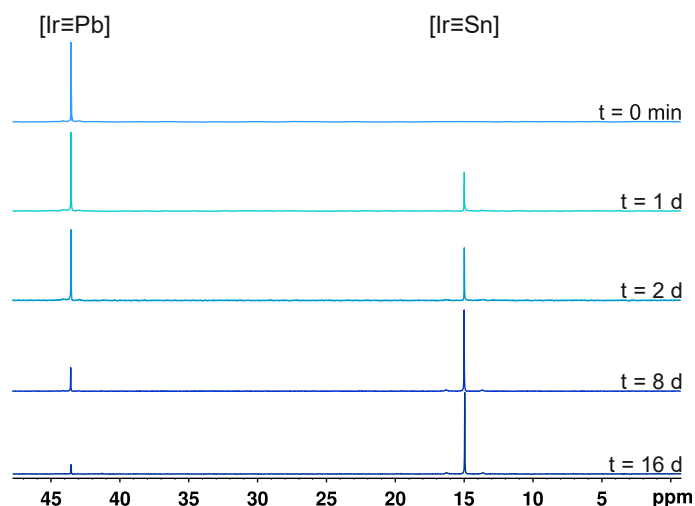
Bei der Umsetzung von [Ir≡Sn] **4** mit dem Organogermanium(II)chlorid [Ar\*GeCl]<sub>2</sub> wird bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden die vollständige Umwandlung des Iridiumstannylidins **4** zu dem Germylidin **3** beobachtet. Nebenprodukt dieser Reaktion ist das entsprechende Organochloridostannylene [Ar\*SnCl]<sub>2</sub>. Der Reaktionsfortschritt der Metathesereaktion kann dabei mit

Hilfe von  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Diese Reaktionskontrollen zeigen bereits nach 15 Minuten einen Reaktionsumsatz von 50 %, wenngleich ein vollständiger Reaktionsumsatz erst nach 4.5 Stunden beobachtet werden kann. Die relevanten Ausschnitte der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach 0, 5, 15, 30 und 270 Minuten, die den Fortschritt der metathetischen Darstellung des Iridiumgermylidins **3** aus dem Iridiumstannylidin **4** und  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  zeigen.

Analog dazu kann auch das Iridiumplumbylidin **5** mit  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  umgesetzt werden, um so zu dem Iridiumstannylidin  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$  (**4<sup>Et</sup>**) zu gelangen. Um dieses zweifelsfrei im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum identifizieren zu können, wurde  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$  (**4<sup>Et</sup>**) analog zu der in Kapitel 4.1.3 (Schema 14) beschriebenen Synthese durch *in situ*-Reduktion einer Mischung aus  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  und  $\text{IrCl}(\text{PEt}_3)_3$  mit  $\text{KC}_8$  synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die dabei erhaltene chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (15.0 ppm) stimmt mit der des Metatheseprodukts überein. Im Gegensatz zu der Metathese des Stannylidins **4** hin zum Germylidin **3** benötigt diese Metathese deutlich länger. So kann erst nach einer Reaktionszeit von 16 Tagen eine nahezu vollständige Reaktion beobachtet werden. Der Reaktionsfortschritt dieser Metathese ist in Abbildung 22 dargestellt.



**Abbildung 22.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach 0 Minuten sowie nach 1, 2, 8 und 16 Tagen, die den Fortschritt der metathetischen Darstellung des Iridiumstannylidins  $\mathbf{4}^{\text{Et}}$  aus dem Iridiumplumbylidin  $\mathbf{5}$  und  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  zeigen (\*PEt<sub>3</sub>-substituiert).

Mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen können die freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{\text{R}}$  der beiden Metathesereaktionen ermittelt werden. Bei diesen Rechnungen wird davon ausgegangen, dass die Organoelement(II)halogenide  $[\text{Ar}^*\text{ECl}]_2$  (E = Ge, Sn, Pb) in Lösung als Monomere vorliegen.<sup>[58, 359]</sup> Die Rechnungen zeigen, dass die Reaktionsenthalpie der Metathese von  $[\text{Ir}\equiv\text{Pb}]$   $\mathbf{5}^{\text{Me}}$  hin zu  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$   $\mathbf{4}$  mit  $\Delta G_{\text{R}(\text{Pb}\rightarrow\text{Sn})} = -32.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich geringer ist als die für die metathetische Darstellung des Iridiumgermylidins  $\mathbf{3}$  ( $\Delta G_{\text{R}(\text{Sn}\rightarrow\text{Ge})} = -49.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Außerdem geben die Rechnungen einen Hinweis auf die Bildung einer Zwischenstufe, welche in Form eines Addukts eines Tetrylens an das entsprechende Iridiumatom gefunden werden kann. Aufbauend auf den hier beschriebenen Untersuchungen der Iridium-basierten Metathesereaktionen konnte *Manegold* ein analoges Reaktionsverhalten bei den Rhodiumtetrylidinen des Bleis und Zinns beobachten.<sup>[6-7]</sup> Die Reaktion des Rhodiumplumbylidins mit dem Stannylen  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  lieferte dabei einen weiteren Hinweis auf die Bildung eines Intermediats. In dieser Umsetzung beobachtete *Manegold* NMR-spektroskopisch die schnelle Bildung einer Zwischenstufe, die im Lauf der Reaktion vollständig zu dem Rhodiumstannylidin reagiert.<sup>[6-7]</sup> Um eine zum Intermediat analoge Verbindung darzustellen, wird  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$   $\mathbf{4}$  mit einem großen Überschuss (etwa vier Äquivalente) des Stannylens  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  umgesetzt. Dabei kann die Bildung einer neuen Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von  $-32.7 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (vgl.  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$   $\mathbf{4}$ :  $-34.9 \text{ ppm}$ ). Dieses Signal weist Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von  $292.0 \text{ Hz}$  auf, die aufgrund ihres Integralverhältnisses bezüglich des Hauptsignals einer Kopplung der Phosphorkerne zu *zwei* Zinnkernen zugeordnet werden können.<sup>[279-280]</sup> Wird in dieser Umsetzung mit keinem großen Überschuss gearbeitet, ist die Bildung des Produkts nicht zu erkennen. Die gezielte Synthese und Isolation dieser trinuklearen Verbindung ist auf diesem Weg deshalb nicht möglich. Das Signal von freiem Trimethylphosphan kann in der Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie nicht gefunden werden, was auf eine einfache Koordination des Stannylens an das Iridiumzentrum hindeutet. Diese Beobachtung kann als Hinweis auf einen assoziativen Mechanismus

der Metathese interpretiert werden. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass der hier durchgeführte Ansatz klein war und die damit möglicherweise freigesetzte Menge an Trimethylphosphan schwer im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen wäre. Im Rahmen späterer Untersuchungen konnte die trinukleare Verbindung  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**) (vgl. Kapitel 4.3.4) dargestellt und isoliert werden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt, wie die oben beschriebene, nicht isolierte Spezies, eine Resonanz bei  $-32.7$  ppm mit vergleichbaren Zinnsatelliten ( $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 292.0$  Hz). Dies legt Verbindung **29** als das Produkt der Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  nahe und deutet auf eine mögliche Dissoziation eines Trimethylphosphan-Liganden in dem Intermediat der Metathese hin. Eine abschließende Aussage bezüglich des zugrunde liegenden Mechanismus der Metathesereaktionen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht werden.

Eine vergleichbare Reaktion des Gernylidins **3** mit einem großen Überschuss des Organogermanium(II)chlorids  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  zu einer zu Komplex **29** analogen Verbindung kann nicht beobachtet werden. Auch langes Heizen auf bis zu  $85^\circ\text{C}$  bringt keine Veränderung in den NMR-Spektren der Reaktionskontrolle. Im Einklang mit den berechneten Reaktionsenthalpien sind die Metathesereaktionen (Schema 27) nicht reversibel.

Um abschließend zu überprüfen, ob auch die Cobalttetrylidine metathetisch in die entsprechend leichteren Verbindungen überführt werden können, wird das Cobaltplumbylidin  $\text{TbbPb}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  mit  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  umgesetzt. Bereits nach 40 Minuten kann hier eine vollständige Umsetzung zu dem Stannylidin  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  beobachtet werden, welches eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz bei  $14.9$  ppm aufweist. Dieses wird anschließend *in situ* mit dem Gernylen  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  umgesetzt, was innerhalb von drei Stunden zu der vollständigen Umwandlung des Cobaltstannylidins in das Gernylidin  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  führt.<sup>[7]</sup>

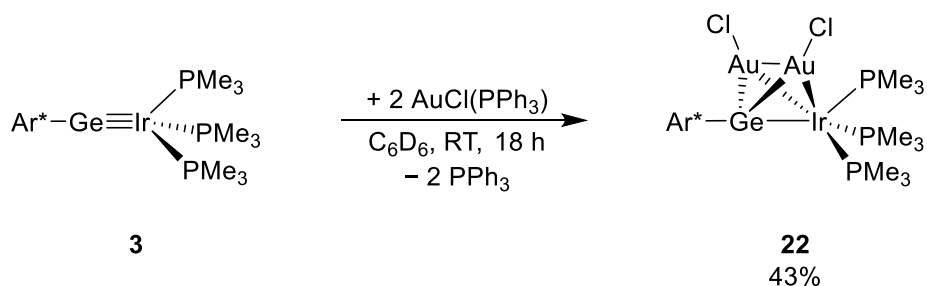
Nach bestem Wissen des Autors sind die hier beobachteten Metathesereaktionen zwischen einem Übergangsmetalltetrylidin und dem entsprechend leichteren Organotetrel(II)chlorid neben den analogen Reaktionen von *Manegold* in der Literatur bislang nicht bekannt.<sup>[6-7]</sup> Die Gruppe um *Power* berichtet von einer Metathesereaktion, in der es gelingt, die Molybdäntetrylidine  $\text{ArE}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  durch Umsetzung der Ditettriline  $\text{ArEEAr}$  mit dem homoatomaren  $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$  zu synthetisieren ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}'$ ).<sup>[149]</sup> In einem ähnlichen Ansatz ergibt die Umsetzung der Ditettriline  $\text{ArEEAr}$  mit  $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$  die entsprechenden Molybdotetrylene  $\text{ArE}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{Ar} = \text{Ar}^*, \text{Ar}'$ ).<sup>[149]</sup>

#### 4.2.10 Reaktionen mit $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$

Die Fähigkeit von elektrophilen Gold(I)-Verbindungen, mit Alkinen  $\pi$ -Komplexe auszubilden, ist gut bekannt und ausführlich in der Literatur untersucht.<sup>[360-365]</sup> Durch diese Koordination können Alkine, die unter anderen Bedingungen nicht oder nur sehr langsam reagieren würden, für nukleophile Angriffe aktiviert werden.<sup>[366-367]</sup> Das Konzept der  $\pi$ -Komplexe konnte auch auf Übergangsmetallcarbin-

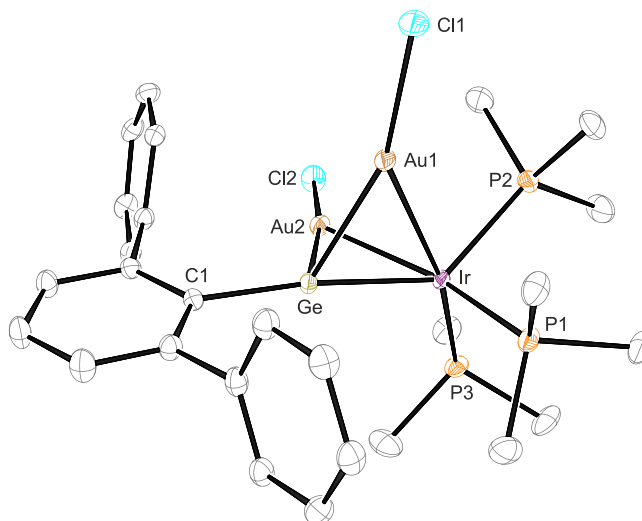
Verbindungen übertragen werden. Der Gruppe um *Roper* gelang schon früh die Koordination eines AuCl-Fragments an eine Osmium-Kohlenstoff-Dreifachbindung unter Ausbildung eines Gold-Osmium-Kohlenstoff-Dreirings. Analoge Verbindungen wurden in diesem Kontext auch für Kupfer und Silber vorgestellt.<sup>[368]</sup> Außerdem berichteten *Stone et al.* von der Koordination zweier AuR-Fragmente an eine Molybdän- bzw. Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung, was zur Ausbildung von Metallclustern führte.<sup>[369-370]</sup>

Im Zuge der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktivitätsstudien an den Iridiumtetrylidinen [Ir≡Ge] **3** und [Ir≡Sn] **4** wurde auch deren Reaktivität gegenüber AuCl(PPh<sub>3</sub>) untersucht. Wird das Iridiumgermylidin **3** mit einem Äquivalent AuCl(PPh<sub>3</sub>) umgesetzt, wird nach wenigen Stunden eine Aufhellung der zu Beginn dunkelvioletten Reaktionslösung beobachtet. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt, dass neben dem Edukt zwei weitere, bisher unbekannte Verbindungen in der Reaktionslösung vorliegen. Außerdem kann im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum das für freies Triphenylphosphan charakteristische Signal bei –5.6 ppm gefunden werden, was auf eine Dissoziation des Phosphans von dem Gold(I)-Atom hindeutet. Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, wird die Lösung mit weiteren 1.5 Äquivalenten des Goldelektrophils umgesetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht zeigt die NMR-spektroskopische Kontrolle eine selektive Reaktion mit nur einem Reaktionsprodukt und freiem Triphenylphosphan im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Durch Aufarbeiten der orangen Reaktionsmischung kann Ar\*Ge(μ<sup>2</sup>-AuCl)<sub>2</sub>Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**22**) aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei –38 °C in Form gelber Kristalle erhalten werden (Schema 28).



**Schema 28.** Reaktion des Iridiumgermylidins **3** mit AuCl(PPh<sub>3</sub>) zu dem Produkt Ar\*Ge(μ<sup>2</sup>-AuCl)<sub>2</sub>Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**22**).

Die röntgendiffraktometrische Analyse der gelben Kristalle offenbart die Molekülstruktur von Verbindung **22** im Festkörper (Abbildung 23). Verbindung **22** kann als das Produkt einer zweifachen π-Komplex-Bildung der elektrophilen AuCl-Fragmente an der Iridium-Germanium-Dreifachbindung verstanden werden. Im Zuge dieser Komplexbildung werden die Triphenylphosphan-Liganden, die die Gold(I)-Fragmente zuvor als Donor stabilisieren, durch die Dreifachbindung substituiert. Das Koordinationsmotiv ist aufgrund der „Schmetterlings-artigen“ Anordnung der beiden Goldfragmente an der Dreifachbindung vergleichbar mit den von *Stone et al.* charakterisierten Molybdän- und Wolframclustern.<sup>[369]</sup>



**Abbildung 23.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{Ge}(\mu^2\text{-AuCl})_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**22**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Ge 2.3020(2), Ge-Cl1 1.955(2), Ge-Au1 2.4883(2), Ge-Au2 2.4585(2), Ir-P1 2.3271(6), Ir-P2 2.2796(6), Ir-P3 2.2657(5), Ir-Au1 2.69113(14), Ir-Au2 2.71485(13), Au1-Au2 3.498(1), Au1-Cl1 2.3474(6), Au2-Cl2 2.3790(5), Cl1-Ge-Ir 173.66(6), Au1-Ge-Au2 90.002(8), Au1-Ir-Au2 80.641(4), Ir-Au1-Ge 52.598(6), Ir-Au2-Ge 52.558(6).

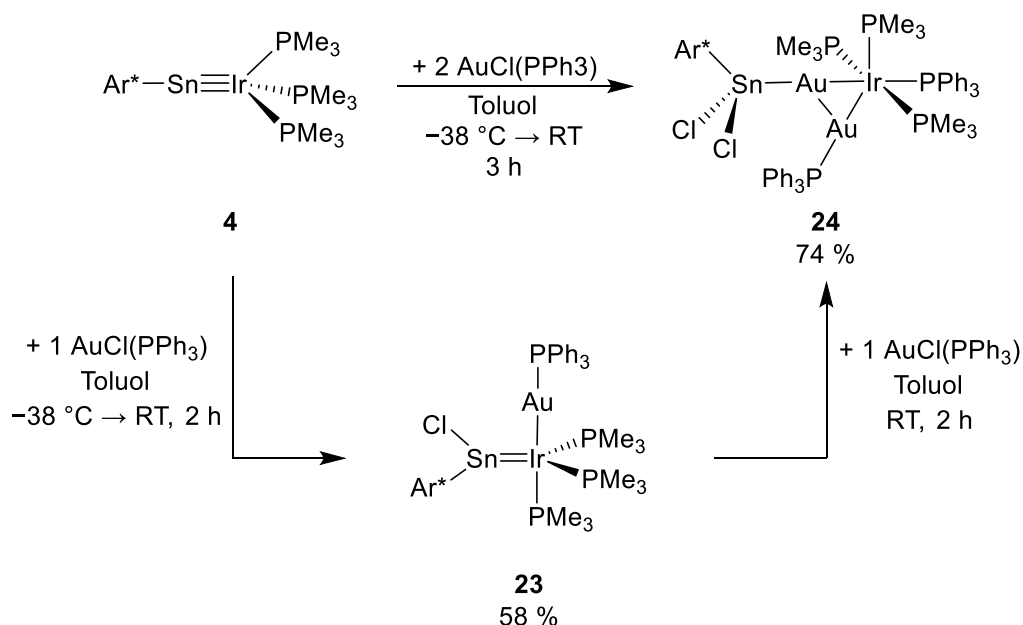
Die beiden Goldatome bilden mit dem Germanium- und Iridiumatom des Germylidins **3** einen verzerrten Tetraeder. Die beiden Ebenen, die durch das Germanium-, das Iridium- und je eines der Gold-Atome aufgespannt werden, schließen einen Winkel von  $97.8^\circ$  ein ( $70.5^\circ$  im idealen Tetraeder). Der interatomare Gold-Gold-Abstand von  $3.498(1)$  Å liegt im Bereich, für den in der Literatur aurophile Wechselwirkungen zwischen zwei  $d^{10}$ -Goldatomen diskutiert werden ( $2.80\text{--}3.50$  Å), und ist kürzer als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien von Gold(I)-Zentren ( $3.60$  Å).<sup>[371-374]</sup> Beides deutet auf eine schwache Gold-Gold-Wechselwirkung hin. Die Gold-Germanium-Bindungslängen in Komplex **22** liegen mit  $2.4883(2)$  Å und  $2.4585(2)$  Å im Bereich literaturbekannter Gold-Germanium-Verbindungen, für die entsprechende Bindungslängen im Bereich von  $2.362(2)\text{--}2.563(1)$  Å in  $(\text{THT})\text{Au}(\text{GeCl}\{\text{N}(\text{TMS})_2\})$  bzw.  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}(\text{GeCl}_3)$  berichtet werden.<sup>[375-379]</sup> Dasselbe gilt für die Iridium-Gold-Bindungen von **22**. Diese weisen Bindungslängen von  $2.69113(14)$  Å und  $2.71485(13)$  Å auf, welche ähnlich zu den Bindungslängen in literaturbekannten Iridium-Gold-Komplexen sind ( $2.5921(3)\text{--}2.8587(10)$  Å).<sup>[380-385]</sup> Ein überraschendes Detail der in Abbildung 23 dargestellten Molekülstruktur ist der Cl1-Ge-Ir-Bindungswinkel. Dieser ist mit  $173.66(6)^\circ$  noch immer nahe an der Linearität und, verglichen mit dem entsprechenden Winkel in dem Iridiumgermylidin **3** ( $178.09(7)^\circ$ ), nur wenige Grad geweitet. Außerdem liegt die Iridium-Germanium-Bindungslänge mit  $2.3020(2)$  Å zwischen der Bindungslänge im Germylidin **3** ( $2.2087(3)$  Å) und dem Bereich literaturbekannter Einfachbindungen ( $2.3344(3)\text{--}2.5381(7)$  Å, *vide supra*).<sup>[5, 254]</sup>

Die NMR-Spektren von Verbindung **22** sind weitestgehend unauffällig. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 2:1, die den Phosphorkernen P1/2 und P3 zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 23). Eine Aufspaltung zeigen diese beiden Signale jedoch

nicht. Da das Triphenylphosphan, welches in der Reaktion als Nebenprodukt anfällt, weder durch mehrfaches Waschen noch durch Umkristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln von Verbindung **22** abgetrennt werden kann, sind Reste dessen stets auch in den NMR-Spektren als Verunreinigung sichtbar. Außerdem konnte aufgrund der Rückstände an Phosphan keine passende Elementaranalyse erhalten werden.

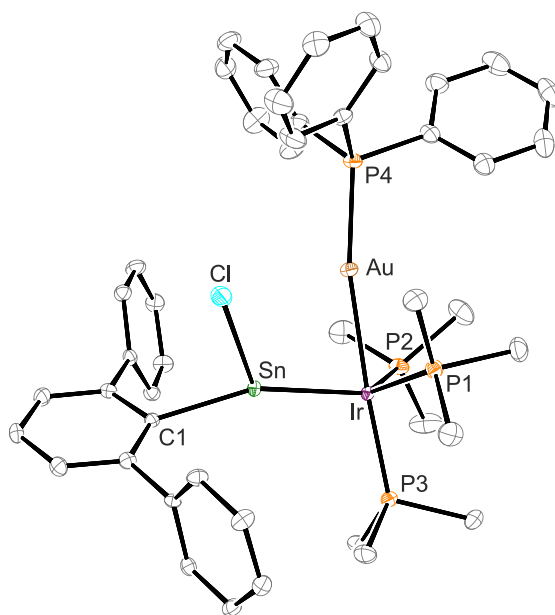
Von einer grundlegend anderen Reaktivität berichtet *Manegold* im Rahmen ihrer Dissertation in der Umsetzung des isostrukturellen Rhodiumgermylidins mit  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ .<sup>[6]</sup> Als Produkt dieser Reaktion kann das Diauragerman  $\text{Ar}^*\text{ClGe}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2$  isoliert werden. Auffällig ist hier, dass die Rhodium-Germanium-Dreifachbindung im Zuge der Reaktion vollständig gebrochen wird und das Rhodiumfragment im Produkt nicht mehr vorliegt.<sup>[6]</sup>

Das Iridiumstannylidin **4** zeigt eine deutlich andere Reaktivität gegenüber  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  als das Germylidin **3**. Wird eine Lösung von  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** bei  $-38^\circ\text{C}$  mit einer vorgekühlten Suspension des Gold(I)-Elektrophils umgesetzt, so wird bereits nach drei Stunden, in denen die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht wird, eine intensive Rotfärbung beobachtet. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt bereits nach der Zugabe von einem Äquivalent eine selektive, vollständige Umsetzung zu einem Produkt, wobei keine Bildung von freiem Triphenylphosphan beobachtet wird. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch vollständiges Evaporieren des Lösungsmittels und einer Extraktion des Produkts mit Diethylether, kann  $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{PMe}_3)_3$  (**23**) in Form roter Kristalle bei  $-38^\circ\text{C}$  erhalten werden (Schema 29).



**Schema 29.** Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit einem und zwei Äquivalenten  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  zu den Produkten  $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{PMe}_3)_3$  (**23**) und  $\text{Ar}^*\text{Cl}_2\text{Sn}-\text{Au}\{\mu^2-\text{Au}(\text{PPh}_3)\}\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)_3$  (**24**). Die Ausbeute von Verbindung **24** bezieht sich auf die direkte Synthese dieses Produkts aus  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** und zwei Äquivalenten des Gold(I)-Elektrophils.

Verbindung **23** kann als das Additionsprodukt der Au–Cl-Bindung an die Iridium-Zinn-Dreifachbindung verstanden werden. Die Selektivität dieser Additionsreaktion kann möglicherweise, wie bereits zuvor diskutiert, durch die Polarisierung der Übergangsmetall-Tetrel-Dreifachbindung ( $M^{\delta-}-E^{\delta+}$ ) nach *Fischer* erklärt werden. Zu dem Mechanismus der Reaktion kann im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden. Die Molekülstruktur zeigt, ähnlich wie bei Verbindung **12**, die Koordination eines Aryl-Chlorido-Stannylens an ein Iridiumatom (Abbildung 24). Das Zinnatom ist mit einer Winkelsumme von  $359.7^\circ$  nahezu planar koordiniert und weist eine mit Verbindung **12** vergleichbare Iridium-Zinn-Bindungslänge auf ( $2.47253(15)$  Å, vgl. **12**:  $2.4816(3)$  Å). Diese liegt zwischen den Bindungslängen des Iridiumstannylidins **4** ( $2.3909(3)$  Å) und Literaturbeispielen für entsprechende Einfachbindungen ( $2.5167(3)$ – $2.709(4)$  Å, *vide supra*), was die Interpretation der Bindung als Doppelbindung stützt.<sup>[3, 5, 258]</sup> Die Koordination Phosphan-substituierter Gold(I)-Fragmente an Iridium, Ir–Au(PR<sub>3</sub>), ist in der Literatur bekannt. Die Ir–Au-Bindungslänge ( $2.63215(11)$  Å) in Gold-Komplex **23** liegt in dem für dieses Bindungsmotiv beobachteten Bindungslängen-Bereich von  $2.5921(3)$ – $2.7743(4)$  Å.<sup>[382, 384, 386-390]</sup> Gleiches gilt für den Ir–Au-P-Bindungswinkel. Dieser ist mit  $169.570(14)^\circ$  nahezu linear und liegt im Bereich literaturbekannter Ir–Au(PR<sub>3</sub>) Koordinations-Motive ( $155.3(1)$ – $175.8(1)^\circ$ ).<sup>[382, 384, 386-390]</sup>

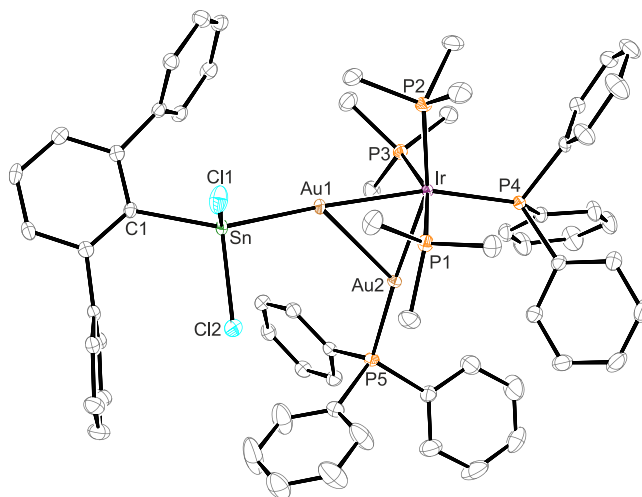


**Abbildung 24.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\text{PMe}_3)_3$  (**23**) in monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ : Ir–Sn  $2.47253(15)$ , Sn–C1  $2.2238(19)$ , Sn–Cl  $2.4812(5)$ , Ir–P1  $2.2773(6)$ , Ir–P2  $2.2771(5)$ , Ir–P3  $2.2743(6)$ , Ir–Au  $2.63215(11)$ , Au–P4  $2.2950(5)$ , C1–Sn–Ir  $158.56(5)$ , Ir–Sn–Cl  $169.570(14)$ , C1–Sn–Cl  $84.42(5)$ , Ir–Sn–Cl  $116.679(14)$ .

Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **23** eine Resonanz bei 445 ppm. Diese ist gut vergleichbar mit der in Verbindung **12** gemessenen chemischen Verschiebung für einen Iridiumstannyl-Komplex (585 ppm) und entspricht der Erwartung einer Hochfeldverschiebung durch

eine erhöhte Koordinationszahl im Vergleich zu dem Iridiumstannylidin **4** (908 ppm). Aufgrund der Kopplung des Zinnkerns zu drei chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkernen zeigt das Signal eine Aufspaltung zum Quartett ( $^2J_{\text{Sn-P}} = 633 \text{ Hz}$ ). Die Trimethylphosphan-Liganden am Iridium sind dabei wegen der Dynamik in fünffachkoordinierten Iridiumkomplexen chemisch und magnetisch äquivalent zueinander.<sup>[5]</sup> Eine Kopplung zu dem weiter entfernten Phosphorkern des Gold-gebundenen Triphenylphosphan-Liganden, welche zu einer zusätzlichen Aufspaltung zum Dublett vom Quartett führen würde, wird nicht beobachtet. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, die dem Triphenylphosphan- und den drei Trimethylphosphan-Liganden zugeordnet werden können. Die Resonanz des Ersteren liegt bei einer chemischen Verschiebung von 51.9 ppm und zeigt eine Aufspaltung zum Quartett mit einer Kopplungskonstante von 35.3 Hz. Das Signal zeigt keine Zinnsatelliten, was in Übereinstimmung mit der nicht beobachteten Dublett-Aufspaltung im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist. Die Kopplungskonstante von 35.3 Hz wird in dem Dublett wiedergefunden, welches durch die drei Trimethylphosphan-Liganden verursacht wird. In Übereinstimmung mit dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dieses Signal einen Satz an Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 613.7 Hz.

Wird das Stannylidin **4** nicht äquimolar, sondern unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben mit zwei Äquivalenten des Gold(I)-Elektrophils umgesetzt, wird nach drei Stunden bei Raumtemperatur statt einer roten eine gelbe Reaktionsmischung erhalten. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben kleinen Signalen des einfachen Additionsprodukts **23** vier neue Signale. Bei nur einem der vier Signale sind dabei Zinnsatelliten zu erkennen, was auf den Bruch der Iridium-Zinn-Bindung hindeuten könnte. Die Resonanz von freiem Triphenylphosphan (−5.6 ppm) ist nicht zu erkennen. Das Integralverhältnis der vier Signale (2:1:1:1) legt eine Gesamtzahl von fünf Phosphorkernen in der neuen Verbindung nahe, wobei zwei der fünf Kerne chemisch und magnetisch äquivalent sind. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung kann das Produkt  $\text{Ar}^*\text{Cl}_2\text{Sn}-\text{Au}\{\mu^2-\text{Au}(\text{PPh}_3)\}\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)_3$  (**24**) in Form gelber Kristalle aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei −38 °C erhalten werden (Schema 29). Alternativ kann Verbindung **24** auch durch Umsetzung des einfachen Additionsprodukts  $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{PMe}_3)_3$  (**23**) mit einem weiteren Äquivalent  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  synthetisiert werden. Diese Synthese kann entgegen der direkten Synthese aus  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** und der Synthese von Verbindung **23** auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ohne dass sich Nebenprodukte in signifikanten Mengen bilden (Schema 29).



**Abbildung 25.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{Cl}_2\text{Sn}-\text{Au}\{\mu^2-\text{Au}(\text{PPh}_3)\}\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)_3$  (**24**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und kokristallisiertes *n*-Hexan sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C1 2.206(2), Sn-Au1 2.57161(19), Sn-Cl1 2.4307(7), Sn-Cl2 2.4141(7), Ir-P1 2.3442(7), Ir-P2 2.3434(7), Ir-P3 2.3189(7), Ir-P4 2.3305(6), Ir-Au1 2.65170(14), Ir-Au2 2.62540(14), Au1-Au2 2.91658(14), Au2-P5 2.2910(7), C1-Sn-Au1 146.79(7), C1-Sn-Cl1 90.52(7), C1-Sn-Cl2 107.61(7), Sn-Au1-Ir 160.332(7), Sn-Au1-Au2 128.520(6), Au1-Ir-P4 162.776(17), Ir-Au1-Au2 56.019(4), Ir-Au2-P5 176.568(18).

Mittels röntgendiffraktometrischer Analyse kann die Molekülstruktur von Verbindung **24** ermittelt werden (Abbildung 25). Der durch das Fehlen der Zinnsatelliten im  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bereits postulierte Bindungsbruch der Iridium-Zinn-Bindung wird durch die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt. Während die Iridium-Tetrel-Bindung in der Reaktion des Iridiumgermylidins **3** mit zwei Äquivalenten des  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  vollständig erhalten bleibt, kann im Fall des Stannylidins **4** ein gänzlich anderes Reaktionsverhalten beobachtet werden. Die Bindung zwischen Zinn und Iridium wird in der Reaktion mit dem zweiten Äquivalent des Gold(I)-Elektrophils durch Insertion eines Goldatoms vollständig gebrochen. Im Zuge dessen koordiniert das zuvor Gold-koordinierte Triphenylphosphan *trans*-ständig zu dem insertierten Goldatom an das Iridium, während das Chlorid auf das Zinnatom übertragen wird, welches im Laufe der Reaktion oxidiert wird. Die beiden Goldatome in Verbindung **24** zeigen mit 2.91658(14) Å einen kurzen interatomaren Abstand, der im unteren Bereich der Bindungslängen liegt (2.80–3.50 Å), der für zwei Gold(I)-Atome beobachtet wird.<sup>[371–373]</sup> Dieser kurze Abstand legt aurophile Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Kernen nahe.<sup>[372–373]</sup> Die Abstände zwischen dem Iridium- und den Goldatomen sind nahezu gleich. Diese liegen mit 2.65170(14) Å und 2.62540(14) Å in dem Bereich literaturbekannter Bindungslängen zwischen diesen Atomen (2.5921(3)–2.8587(10) Å).<sup>[380–384]</sup> Insbesondere sind die in dem  $\text{IrAu}_2$ -Dreieck beobachteten Bindungslängen gut vergleichbar mit analogen Strukturmotiven in der Literatur.<sup>[383–385]</sup> Der Winkel des  $\text{Ir}-\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -Motivs liegt mit 176.568(18)° am oberen Ende des für diese Koordination bekannten Winkelbereichs (155.3(1)–175.8(1)°) und ist nochmals näher an der Linearität als das analoge Koordinationsmotiv in Verbindung **23**.<sup>[382, 384, 386–390]</sup> Das Zinnatom des Stannylfragments ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und weist einen Abstand von 2.57161(19) Å zu dem gebundenen Goldatom auf, welche damit im

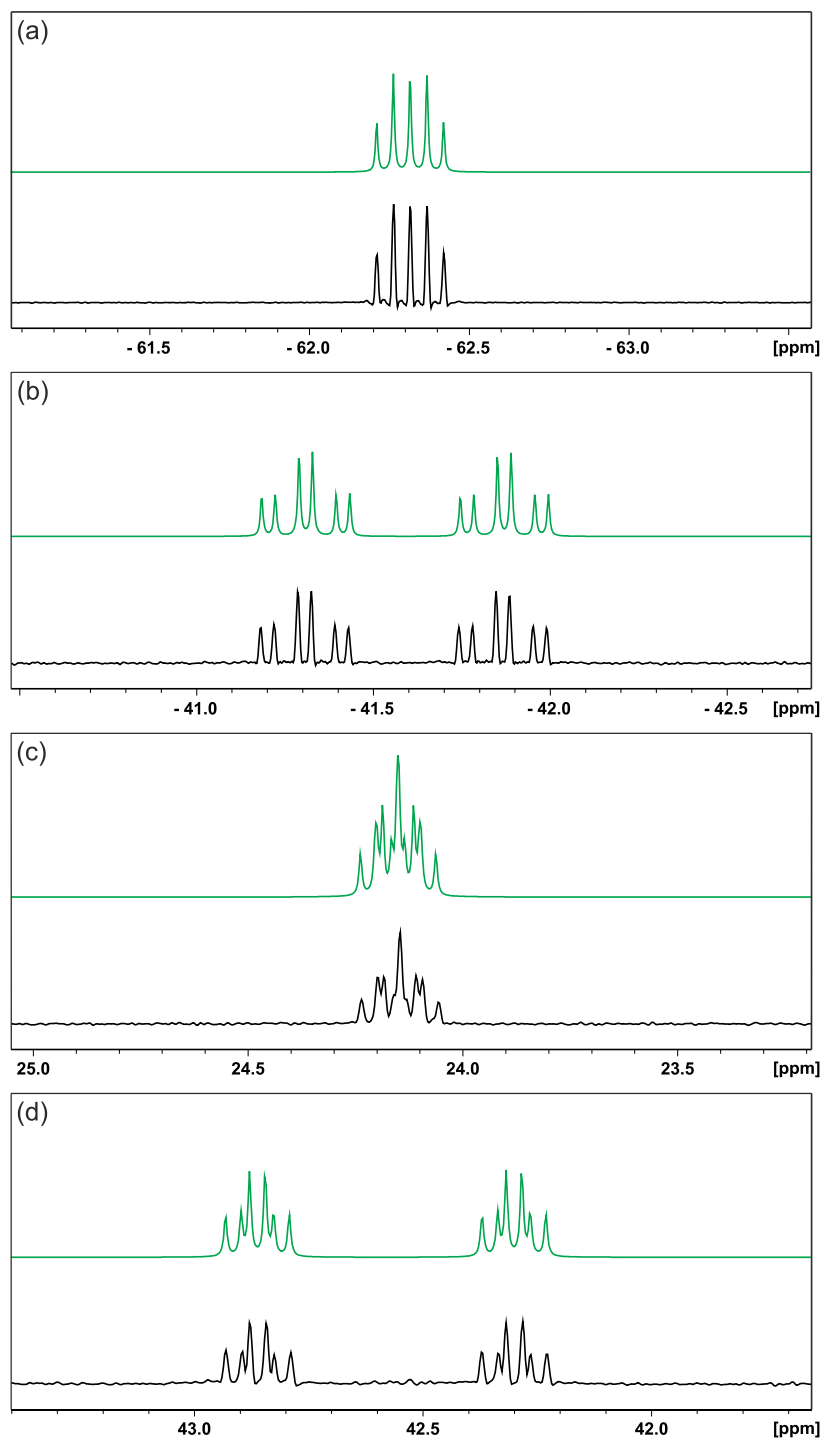
unteren Bereich von Einfachbindungslängen zwischen Zinn und Gold liegt (2.5711(5)–2.6141(2) Å).<sup>[377, 391]</sup>

Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dieses Zinnatom eine Resonanz bei einer für vierfachkoordinierte Zinnatome unüblichen chemischen Verschiebung von 524 ppm. Mit diesem Wert liegt diese Resonanz weiter im Tieffeld als die des Iridiumstannylens **23** (445 ppm) und nur knapp unterhalb der Verschiebung des Iridiumstannylens **12** (585 ppm).

Die vier Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können anhand der Molekülstruktur von Verbindung **24** erklärt werden und sind mit den passenden Ausschnitten des simulierten Spektrums in Abbildung 26 dargestellt.<sup>4</sup> Das Integralverhältnis legt bereits nahe, dass zwei der fünf Phosphanliganden sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent zueinander sein müssen. Die Kristallstruktur deutet an, dass es sich bei diesen beiden Phosphanliganden um die zueinander *trans*-ständigen Trimethylphosphan-Liganden (vgl. Abbildung 25, P1 und P3) handelt. Diesen beiden Phosphanliganden kann das Signal mit einem relativen Integral von zwei bei einer chemischen Verschiebung von –62.3 ppm zugeordnet werden (Abbildung 26, (a), schwarz). Das Signal zeigt eine Aufspaltung zum Dublett vom Dublett vom Dublett, welche durch die Kopplung zu den drei chemisch und magnetisch inäquivalenten Phosphorkernen der anderen Phosphanliganden zustande kommt. Die Kopplungskonstanten (vgl. Kapitel 6.2.23) können dabei in den anderen Signalen wiedergefunden werden. Das in Verbindung **24** vorliegende Spinsystem kann als  $\text{A}_2\text{BXY}$ -Spinsystem verstanden werden, wobei die beiden zu der  $\text{IrAu}_2$ -Dreiecksebene axial stehenden Trimethylphosphan-Liganden dem A-Teil dieses Spinsystems entsprechen. Das Kopplungsmuster kann durch Simulation des Spektrums bestätigt werden (Abbildung 26, (a), grün). Der Trimethylphosphan-Ligand, der äquatorial zu der Dreiecksebene steht, kann dem Signal bei –41.6 ppm zugeordnet werden (Abbildung 26, (b)). Dieser Ligand, dessen Kopplungsmuster als Dublett vom Triplet vom Dublett interpretiert werden kann, ist der B-Teil des  $\text{A}_2\text{BXY}$ -Spinsystems. Die Aufspaltung des Signals wurde auch hier mit Hilfe des simulierten Spektrums bestätigt. Die Aufspaltung zum Triplet kommt dabei durch die Kopplung zu den beiden chemisch und magnetisch äquivalenten, axialen Trimethylphosphan-Liganden zustande, während die beiden Dublett-Aufspaltungen durch die Kopplungen zu den beiden inäquivalenten Triphenylphosphan-Liganden hervorgerufen werden. Die chemischen Verschiebungen dieser beiden Triphenylphosphan-Liganden liegen mit 24.1 ppm und 42.6 ppm deutlich weiter im Tieffeld als die entsprechenden Methylanaloga. Das Signal bei 24.1 ppm, welches als einziges Signal Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 1120.9 Hz aufweist, wird dem Gold-gebundenen Triphenylphosphan zugeordnet (Abbildung 26, (c)). Dessen Kopplungen zu den anderen Liganden führen zu einem Dublett vom Triplet vom Dublett. Auch hier können die Kopplungskonstanten in den Signalen der entsprechend anderen Kerne wiedergefunden werden. Das am weitesten im Tieffeld liegende Signal bei 42.6 ppm

<sup>4</sup> Die Kopplungskonstanten, die zur Simulation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums verwendet wurden, sind in Kapitel 6.2.23 aufgelistet.

kann demnach dem Triphenylphosphan-Liganden zugeordnet werden, der an das Iridiumatom koordiniert ist (Abbildung 26, (d)). Die Kopplungen zu den anderen Phosphor-Kernen spalten dieses Signal zu einem Dublett vom Triplet vom Dublett auf, was mit Hilfe des simulierten Spektrums belegt werden kann. Die beiden Triphenylphosphan-Liganden können als der X-Teil (24.1 ppm) und Y-Teil (42.6 ppm) des  $A_2BXY$ -Spinsystems interpretiert werden.

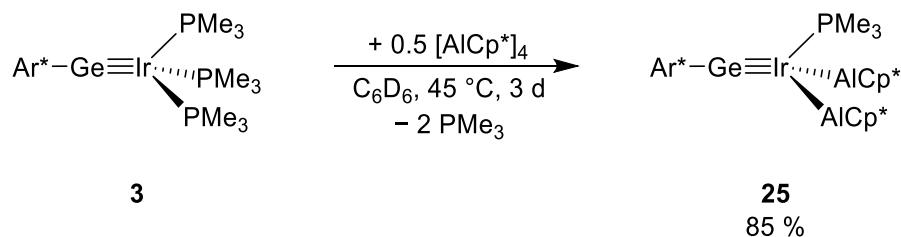


**Abbildung 26.** Ausschnitte des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Ar}^*\text{Cl}_2\text{Sn}-\text{Au}\{\mu^2-\text{Au}(\text{PPh}_3)\}\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)_3$  (**24**) und die entsprechenden simulierten Spektren als Teile eines  $A_2BXY$ -Spinsystems. In (a) ist der A-Teil, in (b) der B-Teil, in (c) der X-Teil und in (d) der Y-Teil des Spinsystems abgebildet. Die simulierten Spektren sind jeweils in grün dargestellt.

#### 4.2.11 Reaktion mit [AlCp\*]<sub>4</sub>

Der Gruppe um *Schnöckel* gelang Anfang der 1990er Jahre erstmals die Synthese einer monovalenten Aluminiumspezies in Form des tetrameren [AlCp\*]<sub>4</sub>.<sup>[392]</sup> Um eine monomere Al(I)-Spezies darzustellen, setzen *Roesky et al.* einen 1,3-Diketiminat-Liganden ein, mit dessen Hilfe (<sup>Dipp</sup>NacNac)Al isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[393]</sup> In ausführlichen Reaktivitätsstudien an niedervalenten Aluminiumspezies konnte gezeigt werden, dass diese mit Alkinen in [2+1]-Cycloadditionsreaktionen reagieren. Vergleichbare Cycloadditionen wurden auch mit konjugierten Doppelbindungssystemen, beispielsweise mit Benzol, beobachtet.<sup>[394-397]</sup>

Im Rahmen der hier beschriebenen Reaktivitätsuntersuchungen an den Iridiumtetrylidinen **3** und **4** wurde auch deren Reaktivität gegenüber dem niedervalenten [AlCp\*]<sub>4</sub> evaluiert. Dazu werden die Lösungen der beiden Tetrylidine mit jeweils einem Viertel Äquivalent des Tetramers [AlCp\*]<sub>4</sub> umgesetzt. Um die tetramere Struktur des Aluminyllens aufzubrechen, werden die Lösungen jeweils über Nacht auf 45 °C erhitzt. Die nach der Nacht durchgeführte Reaktionskontrolle mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie zeigt im Fall des Germylidins **3** neben dem Iridiumgermylidin selbst zwei neue Reaktionsprodukte sowie die Resonanz von freiem Trimethylphosphan (ca. –62.0 ppm). Außerdem kann in dem <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum kein [AlCp\*]<sub>4</sub> bzw. dessen monomere Form mehr gefunden werden (–80.8 ppm).<sup>[392]</sup> Um eine vollständige Reaktion des Germylidins **3** zu ermöglichen, wird über einen Zeitraum von zwei Tagen insgesamt ein weiteres halbes Äquivalent des tetrameren [AlCp\*]<sub>4</sub> zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend ist in der Reaktionskontrolle die vollständige, selektive Bildung eines einzigen Produkts zu erkennen. Das zweite neue Produkt, welches nach einer Nacht detektiert werden konnte, ist durch die Zugabe von zusätzlichem [AlCp\*]<sub>4</sub> offenbar zu dem Endprodukt weiterreagiert. Im Zuge dieser Reaktion verändert sich die Farbe der zuvor dunkelvioletten Reaktionsmischung kaum. Nach Aufarbeitung dieser können dunkelviolette Kristalle von Ar\*Ge≡Ir(PMe<sub>3</sub>)(AlCp\*)<sub>2</sub> (**25**) isoliert und röntgendiffraktometrisch vermessen werden (Schema 30).

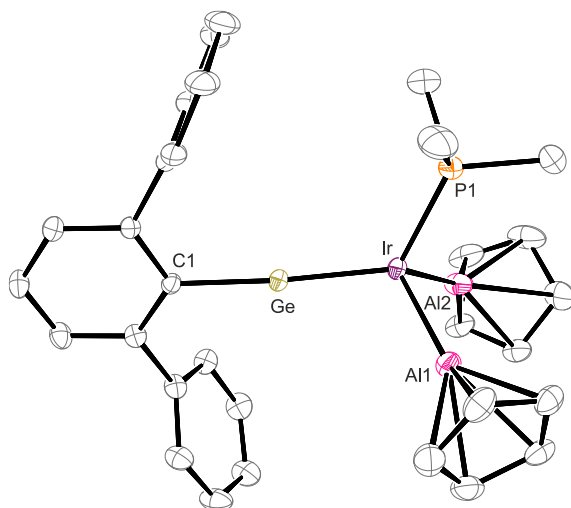


**Schema 30.** Reaktion des Iridiumgermylidins **3** mit [AlCp\*]<sub>4</sub> zu dem Produkt Ar\*Ge≡Ir(PMe<sub>3</sub>)(AlCp\*)<sub>2</sub> (**25**).

Das Iridiumstannylidin **4** zeigt selbst nach mehreren Nächten bei 45 °C keine Reaktion mit [AlCp\*]<sub>4</sub>. Eine Reaktion ist erst dann zu beobachten, wenn die Reaktionsmischung für mehrere Stunden auf 85 °C erhitzt wird. Die Reaktionskontrolle mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie offenbart jedoch ein Produktgemisch mehrerer unidentifizierter Produkte, weshalb diese Reaktion nicht weiterverfolgt und untersucht wird.

Verbindung **25** ist das Produkt einer Ligandenaustausch-Reaktion an dem Gernmylidin **3**. Im Zuge der Reaktion werden zwei Trimethylphosphan-Liganden gegen  $\text{AlCp}^*$ -Fragmente ausgetauscht, die als Donoren an das Iridiumatom koordinieren. Wenngleich es in der Literatur einige Beispiele für die  $\eta^1$ -Koordination eines  $\text{AlCp}^*$ -Fragments an ein Übergangsmetall gibt ( $\text{Cr}$ ,<sup>[398]</sup>  $\text{W}$ ,<sup>[399]</sup>  $\text{Fe}$ ,<sup>[400-401]</sup>  $\text{Ru}$ ,<sup>[401]</sup>  $\text{Rh}$ ,<sup>[402]</sup>  $\text{Ni}$ ,<sup>[403-407]</sup>  $\text{Pd}$ ,<sup>[407-408]</sup>  $\text{Pt}$ ,<sup>[409]</sup>  $\text{Cu}$ <sup>[410-411]</sup> und  $\text{Au}$ <sup>[412]</sup>), ist ein solches Koordinationsmotiv dennoch selten und für Iridium gänzlich unbekannt. Bemerkenswert ist, dass das  $[\text{AlCp}^*]_4$  hier nicht in einer  $[2+1]$ -Cycloaddition, sondern als Ligand reagiert.

Es liegt nahe, dass die im Laufe der Reaktion beobachtete Zwischenstufe das Produkt einer einfachen Substitution ist, welche in einem zweiten Ligandenaustausch zu dem Produkt **25** reagiert. Diese Zwischenstufe kann aufgrund der zeitgleichen Bildung beider Produkte selbst durch einen Unterschuss an Aluminylen nicht gezielt synthetisiert und isoliert werden. Außerdem ist auch der Austausch des letzten am Iridium verbleibenden Phosphanliganden nicht möglich. Durch Zugabe von weiterem  $[\text{AlCp}^*]_4$  wird nach einigen Tagen ausschließlich eine unselektive Zersetzung zu mehreren Abbauprodukten beobachtet, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert wurden.



**Abbildung 27.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlCp}^*)_2$  (**25**) in monokliner Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen des Terphenylliganden und die Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Ge 2.2073(2), Ge-C1 1.9845(19), Ir-P1 2.2279(6), Ir-Al1 2.2808(7), Ir-Al2 2.2996(7), C1-Ge-Ir 173.88(6), P1-Ir-Ge 121.321(16), Ge-Ir-Al1 109.696(19), Ge-Ir-Al2 119.00(2).

Die Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlCp}^*)_2$  (**25**) (Abbildung 27) zeigt große Ähnlichkeiten zu der in Kapitel 4.1.3 diskutierten Struktur des Iridiumgermylidins **3**. Wie auch bei diesem ist der C1-Ge-Ir-Bindungswinkel mit  $173.88(6)^\circ$  nahezu linear (**3**: C1-Ge-Ir  $178.09(7)^\circ$ ), was in Kombination mit der sogar minimal kürzeren Ir-Ge-Bindungslänge von  $2.2073(2) \text{ Å}$  (**3**: Ir-Ge  $2.2087(3) \text{ Å}$ ) für den Erhalt der Iridium-Germanium-Dreifachbindung in Verbindung **25** spricht. Ebenso ist die tetraedrische Koordination des Iridiumatoms in Verbindung **25** erhalten geblieben. Die interatomaren Abstände zwischen den Aluminiumatomen und dem Iridium sind mit  $2.2808(7) \text{ Å}$  und  $2.2996(7) \text{ Å}$  die kürzesten

literaturbekannten Bindungen zwischen diesen Elementen. Eine vergleichbare Bindungslänge konnte mit 2.3505(8) Å in dem Pyrol-basierten Pinzerkomplex (<sup>Pyrol</sup>PAIP)Ir(Pyridin)(CH<sub>3</sub>) von *Ozerov et al.* gefunden werden.<sup>[413]</sup> Außerdem konnte die Gruppe um *Yamashita* den *ortho*-Phenyldiamin-basierten Pinzerkomplex (<sup>*ortho*-Phenyldiamin</sup>PAIP)Ir(H)<sub>4</sub> darstellen und charakterisieren, der eine Iridium-Aluminium-Bindungslänge von 2.3819(14) Å aufweist.<sup>[414]</sup>

Die NMR-Spektren von Verbindung **25** sind weitestgehend unauffällig. In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist neben den erwarteten Signalen des Terphenylliganden und des Trimethylphosphan-Liganden ein intensives Singulett bei 1.87 ppm zu sehen, welches den Methylgruppen der Cp\*-Liganden zugeordnet werden kann. Während im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei -43.8 ppm für den verbleibenden Phosphanliganden gefunden wird, kann für die beiden Iridium-gebundenen Aluminiumatome keine Resonanz im <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum gefunden werden.

Um ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur des Aluminium-substituierten Germylidins **25** zu bekommen, wurde diese mit Hilfe von DFT-Rechnungen und einer NBO-Analyse (engl. *Natural Bond Orbital*) auf Basis der Molekülstruktur im Festkörper analysiert. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen legen nahe, dass die bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Iridium- und den Aluminiumatomen nahezu vollständig auf eine σ-Donation der freien Elektronenpaare der Aluminiumkerne an das Iridiumzentrum zurückzuführen sind. Die π-Rückbindung von dem Iridium in die vakanten p-Orbitale der Aluminiumatome trägt nur geringfügig zu der Bindungsbildung bei.

Eine weitergehende Reaktivitätsuntersuchung dieses Aluminium-substituierten Iridiumgermylidins wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Dennoch wäre eine solche Untersuchung hinsichtlich der Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Reaktivität von Verbindung **25** mit dem Iridiumgermylidin **3** von großem Interesse und könnte möglicherweise weitere Einblicke in die Reaktivität der Iridiumtetrylidine liefern.

## 4.3 Synthese und Reaktivität eines Iridiumdistannylidins

### 4.3.1 Das Iridiumdistannylidin

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 beschrieben, gibt es nur drei literaturbekannte Beispiele für strukturell charakterisierte Übergangsmetallkomplexe, in denen zwei voneinander unabhängige, niedervalente Tetreliganden an ein Übergangsmetall gebunden sind. All diese Beispiele stammen dabei aus der näheren Vergangenheit. Vertreter dieser Gruppe, in denen das Übergangsmetall jeweils eine Einfachbindung zu den beiden Gruppe 14-Liganden aufweist, werden als Übergangsmetalloditetrylene bezeichnet. Von der Synthese und Charakterisierung solcher Verbindungen wurde sowohl von den Gruppen um *Power* als auch um *Tilley* berichtet (vgl. Kapitel 2.3.4).<sup>[187-188]</sup> *Wolf et al.* gelang etwa zur gleichen Zeit die Synthese eines Eisenkomplexes, in dem einer der beiden niedervalenten Zinnliganden durch eine Doppelbindung an das Eisenatom gebunden ist. Damit ist diese Verbindung der erste Komplex, in dem die Autoren eine durchschnittliche Bindungsordnung zwischen dem Übergangsmetall und den Gruppe 14-Elementen größer eins diskutieren.<sup>[189]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität der Iridiumtetrylidine des Germaniums, Zinns und Bleis untersucht. Als Teil dieser Untersuchungen wurden die Tetrylidine **3–5** mit den Organotetrel(II)halogeniden  $[\text{Ar}^*\text{EX}]_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{X} = \text{Cl}; \text{E} = \text{Pb}, \text{X} = \text{Br}$ ) (vgl. Kapitel 4.2.9) umgesetzt. Dabei wurde beobachtet, dass die Tetrylidine  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** und  $[\text{Ir}=\text{Pb}]$  **5** in Metathesereaktionen mit den entsprechend leichteren Tetrylenen in die leichten homologen Tetrylidine  $[\text{Ir}=\text{Ge}]$  **3** bzw.  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** umgewandelt werden können. Die Koordination des Tetrylens an das Iridiumatom des entsprechenden Tetrylidins als mögliche Zwischenstufe der Metathese konnte in diesen Untersuchungen röntgendiffraktometrisch nicht nachgewiesen werden. Lediglich in der Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit einem Überschuss des Stannylens  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  konnten NMR-spektroskopische Hinweise auf die Bildung einer heterotrinuklearen Spezies gefunden werden. Die Isolierung dieser Spezies gelang jedoch erst in später durchgeführten Untersuchungen auf einem anderen Weg (vgl. Kapitel 4.3.4). Auch in der Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit dem Zinn(II)-Hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  konnte kein heterotrinuklearer Komplex als Produkt erhalten werden. Stattdessen wird eine Transferhydrierung beobachtet, in der das Dihydrido-iridostannyl  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**21**) sowie das Distannin  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$  erhalten werden (vgl. Kapitel 4.2.8).

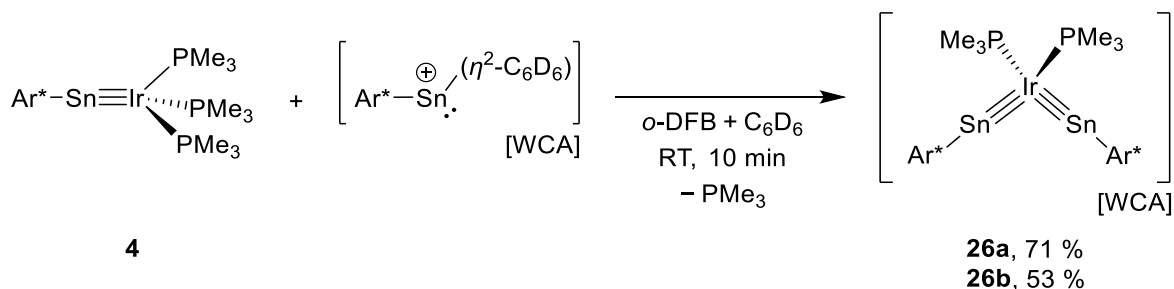
Um dennoch Zugang zu heterotrinuklearen Komplexen des Iridiums mit Gruppe 14-Elementen zu erhalten, wurde ein weiterer Syntheseansatz untersucht. *Auer* konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass das von *Wesemann et al.* charakterisierte, donorstabilisierte Stannyldiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)]^+$  aufgrund seiner Nukleophilie durch nukleophile Substitution in Übergangsmetallkomplexe eingeführt werden kann.<sup>[3, 5, 62, 74]</sup> In einer solchen Substitutionsreaktion gelang ihm durch Umsetzung des  $\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4$  mit  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  der Austausch eines Trimethylphosphan-Liganden durch das Zinn-Kation, wodurch er das Stannavinylkation  $[\text{Ar}^*\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  synthetisieren und charakterisieren konnte.<sup>[3, 5]</sup> Denselben Ansatz

verfolgend konnte auch die Gruppe um *Liu* zeigen, dass Zinn(II)-Kationen als nukleophile Liganden für Übergangsmetalle eingesetzt werden können.<sup>[415]</sup>

Das Stannylidiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{WCA}]$  ( $[\text{WCA}] = [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$ ,  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ ) kann ausgehend von dem Organozinn(II)hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  generiert werden, indem das hydridische Wasserstoffatom abstrahiert wird. Diese Abstraktion kann entweder mit Hilfe des Trityliumions  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$  oder durch das Tropyliumion  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$  realisiert werden.<sup>[62, 74]</sup> Beide Ionen können dabei als Salze der schwach koordinierenden Anionen  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  und  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  eingesetzt werden. Die Wahl des Anions beeinflusst dabei lediglich das Kristallisationsverhalten des Produkts, nicht aber die Reaktivität. Manchmal kann es daher hilfreich sein, das Anion zu wechseln, um so für die röntgendiffraktometrische Analyse geeignete Kristalle zu erhalten. Als Nebenprodukt der Hydridabstraktion entsteht Triphenylmethan bzw. Cycloheptatrien. Beide Moleküle können im Rahmen der Aufarbeitung durch Waschen mit *n*-Pentan oder *n*-Hexan entfernt werden.

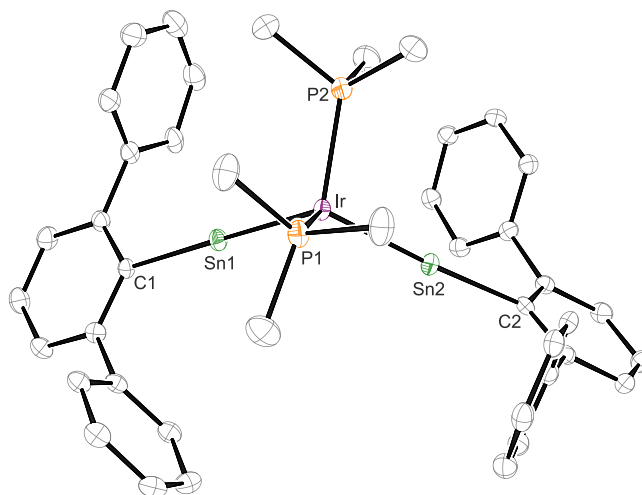
Um den Syntheseansatz der nukleophilen Substitution an dem Iridiumstannylidin **4** zu untersuchen, wird das Stannylidiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  *in situ* generiert. Dazu werden ein halbes Äquivalent des Zinn(II)-Hydrids  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  und ein Äquivalent  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  zusammen eingewogen und die Feststoffe in einer Mischung aus Benzol-*d*<sub>6</sub> und *ortho*-Difluorbenzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für etwa 20 Minuten gerührt, bis alle Feststoffe gelöst sind und die Reaktionslösung eine hellorange Farbe angenommen hat. Die Lösung des Stannylidiniumions  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  wird anschließend zügig zu einer Lösung des Iridiumstannylidins **4** zugetropft. Bereits nach wenigen Minuten zeigt die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle eine nahezu vollständige und selektive Umsetzung. Im  $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist leicht verschoben zu dem Signal des Stannylidins **4** (−34.9 ppm) ein Singulett mit Zinnsatelliten bei −33.2 ppm zu erkennen. Werden die beiden Satelliten sowie das Hauptsignal integriert und das Gesamtintegral auf einen Wert von 100 normiert, zeigt sich, dass die Satelliten jeweils etwa 14 % des Gesamtintegrals ausmachen, während das Hauptsignal einen Anteil von etwa 72 % beiträgt. Diese Werte legen nahe, dass der Phosphorkern bzw. die Phosphorkerne, die dieser Resonanz zugeordnet werden können, zu *zwei* Zinnatomen koppeln.<sup>[83, 279-280]</sup> Bei dem Iridiumstannylidin **4**, in dem die Phosphorkerne nur zu *einem* Zinnatom koppeln, liegen diese Werte bei ca. 8 % für die Satelliten und etwa 84 % für das Hauptsignal. Diese Werte ergeben sich aus den natürlichen Häufigkeiten der  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Isotope. In Summe haben diese beiden Isotope eine natürliche Häufigkeit von 16 %. Diese spiegelt sich im Beitrag der  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten zum Gesamtintegral wider.<sup>[82, 279]</sup> Neben dem neuen Signal bei −33.2 ppm ist außerdem freies Trimethylphosphan bei einer chemischen Verschiebung von −62.0 ppm zu erkennen. Bereits zehn Minuten nachdem die Lösung des *in situ* generierten Stannylidiniumions zu der Lösung des Iridiumstannylidins **4** gegeben wurde, ist die Reaktion beendet. Die zu Beginn braune Lösung von  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** ändert im Lauf der Reaktion ihre Farbe nicht merklich. Die Reaktionslösung wird aufgearbeitet und das braune Rohprodukt durch Kristallisation weiter aufgereinigt. Dazu wird eine Lösung des braunen Produkts in *ortho*-Difluorbenzol mit *n*-Pentan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert,

bis das *n*-Pentan und *ortho*-Difluorbenzol vollständig durchmischt sind. Das Iridiumdistannylidin  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (**26a**) wird in Form brauner Kristalle in einer Ausbeute von 71 % erhalten, die für die röntgendiffraktometrische Analyse geeignet sind. Auf gleiche Weise, unter Einsatz von  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  oder  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ , kann auch  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**26b**) dargestellt werden (Schema 31).



**Schema 31.** Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit dem Stannylidiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2-\text{C}_6\text{D}_6)]^+[\text{WCA}]^-$  zur Synthese des Iridiumdistannylidins  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{WCA}]$  ( $[\text{WCA}] = [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  (**26a**),  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  (**26b**)).<sup>[62, 74]</sup>

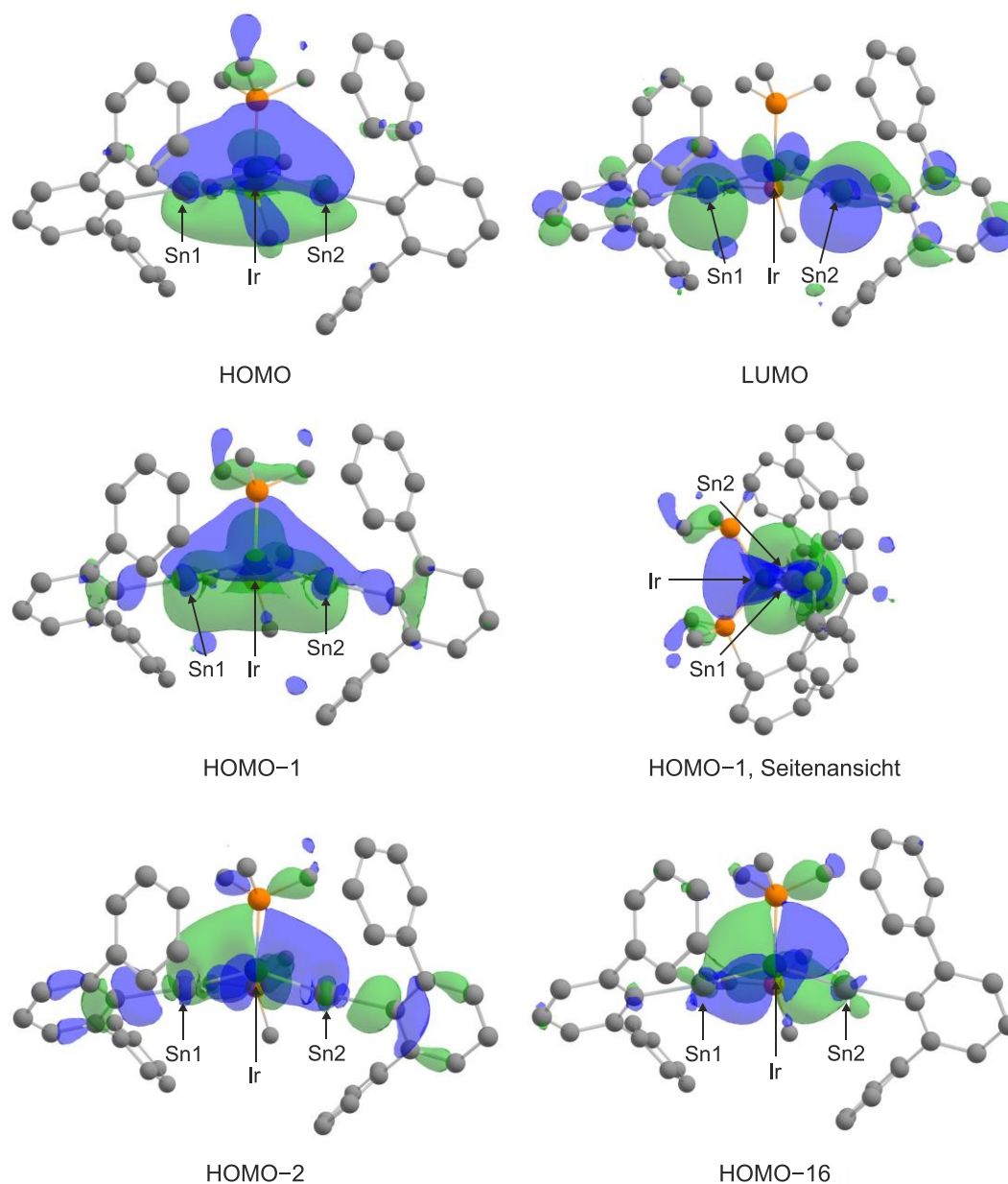
Die Molekülstruktur des Iridiumdistannylidins  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (**26a**) bestätigt den Erfolg des Ligandenaustauschs. Durch Umsetzung des Iridiumstannylidins **4** mit dem nukleophilen Stannylidiniumion wird einer der Trimethylphosphan-Liganden substituiert. Während das Trimethylphosphan als reiner  $\sigma$ -Donor an das Iridiumatom koordiniert, kann das  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]^+$ -Fragment aufgrund der beiden vakanten p-Orbitale am Zinnatom neben seiner Donoreigenschaft auch als  $\pi$ -Akzeptor agieren (vgl. *Fischer-Tetrylidine*, Kapitel 2.3.3, Schema 3). Das Iridiumatom liegt im Distannylidin **26a** wie auch in dem Iridiumstannylidin **4** in der Oxidationsstufe  $-I$  vor und hat damit als Gruppe 9-Metall eine  $d^{10}$ -Valenzelektronenkonfiguration und entsprechend fünf vollständig besetzt d-Orbitale. Damit stehen dem Iridiumatom ausreichend viele Valenzelektronen zur Verfügung, um insgesamt vier  $\pi$ -Bindungen auszubilden. Unter Berücksichtigung der  $\sigma$ -Bindungen, die durch Donation der freien Elektronenpaare an den Zinnatomen an das Iridiumatom ausgebildet werden, ergibt sich für jede der Iridium-Zinn-Bindungen eine Bindungsordnung von drei. Diese Interpretation der Bindungssituation wird durch die Molekülstruktur im Festkörper gestützt (Abbildung 28).



**Abbildung 28.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$  (**26a**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden, kokristallisiertes *n*-Pentan sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$  sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Sn1 2.4031(2), Ir-Sn2 2.40742(19), Sn1-C1 2.156(2), Sn2-C2 2.162(2), Sn1...Sn2 4.088, Ir-P1 2.2689(7), Ir-P2 2.2709(7), C1-Sn1-Ir 175.55(7), C2-Sn2-Ir 176.88(7), Sn1-Ir-Sn2 116.375(7), P1-Ir-P2 103.17(3).

In der Molekülstruktur des Distannylidins **26a** (Abbildung 28) ist ein Iridiumzentrum zu erkennen, das durch zwei Trimethylphosphan-Liganden sowie durch zwei monovalente Stannylidin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Die interatomaren Abstände zwischen dem Iridium- und den beiden Zinnatomen sind mit 2.4031(2) Å (Ir-Sn1) und 2.40742(19) Å (Ir-Sn2) sehr kurz und liegen zwischen der entsprechenden Bindungslänge in dem Iridiumstannylidin **4** (Ir-Sn: 2.3909(3) Å) und dem Stannavinylkation  $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  (Ir-Sn: 2.4135(5) Å).<sup>[3, 5]</sup> Die kurzen Bindungslängen legen bereits eine hohe Bindungsordnung nahe. Die zweite charakteristische Eigenschaft von Übergangsmetalltetrylidinen ist neben der kurzen Metall-Tetrel-Bindung ein großer Bindungswinkel am Gruppe 14-Element. Auch diese werden in der Molekülstruktur des Distannylidins **26a** gefunden. Mit 175.55(7)° (C1-Sn1-Ir) und 176.88(7)° (C2-Sn2-Ir) sind die Bindungswinkel an den beiden Zinnatomen im Durchschnitt weniger als zwei Grad kleiner als der vergleichbare Bindungswinkel des Iridiumstannylidins **4** (C1-Sn-Ir: 177.79(10)°). Während die Bindungslänge des Stannavinylkations  $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  nahe der hier gefundenen Bindungslängen ist, weicht dessen Bindungswinkel mit 159.24(13)° deutlich weiter von der Linearität ab als die Bindungswinkel des Iridiumdistannylidins **26a**. Der Sn1-Ir-Sn2-Bindungswinkel ist mit 116.375(7)° im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von 109.5° deutlich geweitet.<sup>[416]</sup> Grund dafür ist vermutlich der hohe sterische Anspruch der beiden Terphenylliganden. Damit einher geht die Abnahme des P1-Ir-P2-Bindungswinkels, der mit 103.17(3)° etwas kleiner als der Winkel in einem idealen Tetraeder ist. Der Abstand zwischen den beiden Zinnatomen liegt mit 4.088 Å zwar im Bereich der Summe der *Van-der-Waals*-Radien von Zinn (4.50–4.92 Å),<sup>[417]</sup> aber deutlich über dem Bereich literaturbekannter Einfachbindungen zwischen zwei Zinnatomen (2.479(4)–3.639(1) Å).<sup>[418–420]</sup>

Sowohl die beiden nahezu linearen Bindungswinkel an den Zinnatomen als auch die geringen interatomaren Abstände zwischen dem Iridium- und den beiden Zinnatomen legen eine Interpretation von Verbindung **26a** als Iridiumdistannylidin nahe. Diese Interpretation wird durch quantenchemische Rechnungen gestützt. Basierend auf der geometrieoptimierten Molekülstruktur des kationischen Fragments von Verbindung **26a** liefern DFT-Rechnungen die Molekülorbitale, die die  $\pi$ -Bindungen der Sn-Ir-Sn-Einheit repräsentieren. Diese sowie das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) sind in Abbildung 29 dargestellt.

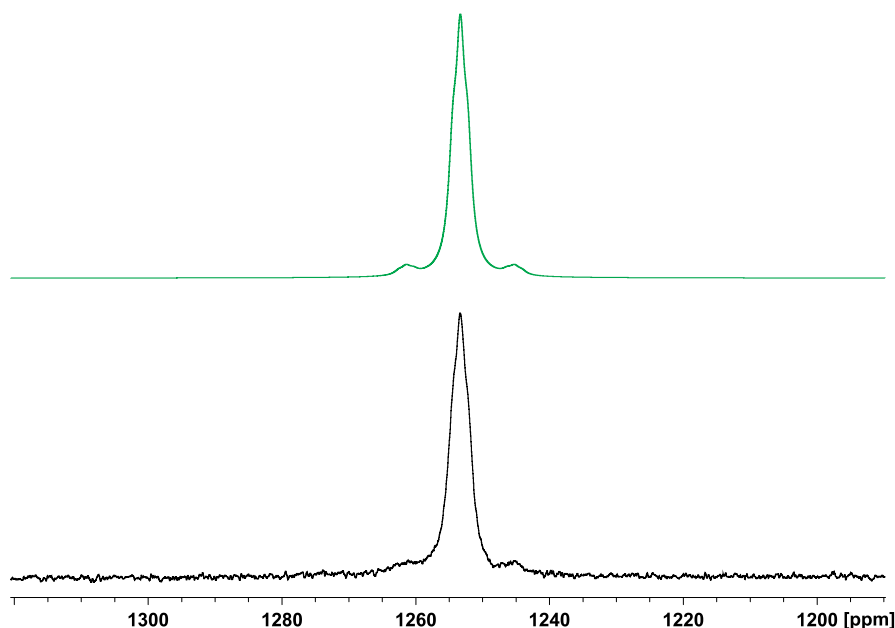


**Abbildung 29.** Molekülorbitale des Iridiumdistannylidins **26a**, die die  $\pi$ -Bindungen zwischen dem Iridium- und den Zinnatomen repräsentieren (HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-16), sowie das LUMO. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt (Kontur-Wert = 0.03).

Die vier Molekülorbitale HOMO, HOMO–1, HOMO–2 und HOMO–16 in Abbildung 29 können als 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (3c2e-Bindungen) interpretiert werden. Jede dieser Bindungen erstreckt sich dabei über die gesamte Zinn-Iridium-Zinn-Einheit des Iridiumdistannylidins **26a**. Das HOMO und das HOMO–16 repräsentieren  $\pi$ -Bindungen, die außerhalb der Sn-Ir-Sn-Ebene liegen (engl. „*out-of-plane*“), während die Molekülorbitale HOMO–1 und HOMO–2 als  $\pi$ -Bindungen innerhalb dieser Ebene interpretiert werden können (engl. „*in-plane*“). Insgesamt ergeben sich aus den vier oben beschriebenen 3c2e-Bindungen vier  $\pi$ -Bindungen, verteilt über die trinukleare Einheit. Unter Berücksichtigung der  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Schweratomen, die von den hier nicht dargestellten Molekülorbitalen HOMO–17 und HOMO–20 repräsentiert werden, kann für jede der Iridium-Zinn-Bindungen eine Bindungsordnung von drei angenommen werden. Das LUMO des Distannylidins **26a** ist zu großen Teilen an den Zinnatomen in der Molekülebene lokalisiert und weist ausgeprägten p-Charakter auf (Abbildung 29, oben rechts).

Die NMR-Spektren des Distannylidins **26a** sind weitestgehend unauffällig. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sowohl für die Trimethylphosphan- als auch für die Terphenylliganden jeweils nur einen Signalsatz, was auf eine hohe Symmetrie in Lösung hindeutet. Dies wird auch durch das oben bereits erwähnte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Auch hier wird nur eine Resonanz für die beiden Phosphorkerne gefunden. Das Singulett bei  $-33.2$  ppm weist Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von  $248.3$  Hz auf. Das Integralverhältnis zwischen dem Hauptsignal und den beiden Zinnsatelliten deutet wie zuvor beschrieben auf die Kopplung der Phosphorkerne zu zwei Zinnatomen hin.<sup>[83, 279-280]</sup> Die Kopplung zwischen den Phosphor- und Zinnkernen wird auch in dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wiedergefunden (Abbildung 30). Dieses zeigt ein verbreitertes Triplett bei einer chemischen Verschiebung von  $1253$  ppm, dessen Aufspaltung zum Triplett eine Kopplungskonstante von etwa  $250$  Hz aufweist. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich der Gruppe 9-Stannylidine des Iridiums **4** ( $908$  ppm), des Cobalts ( $1027$  ppm) und des Rhodiums ( $1113$  ppm).<sup>[4, 6-7]</sup> Außerdem kann die Verschiebung mit der des von Auer charakterisierten Stannavinylkations  $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  verglichen werden ( $1424$  ppm).<sup>[3, 5]</sup> Mittels quantenmechanischer Rechnungen können die chemischen Verschiebungen der beiden Zinnkerne im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum berechnet werden. Mit  $1030$  ppm (Sn1) und  $1037$  ppm (Sn2) liegen die berechneten Werte nahe an den experimentell bestimmten. Bemerkenswerterweise weist auch das Zinnsignal Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von ungefähr  $3625$  Hz auf (Abbildung 30). Zustande kommen diese Satelliten durch die Kopplung der beiden Zinnkerne miteinander. Die Kopplung ist genau dann im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten, wenn in einem Molekül des Distannylidins **26a** sowohl ein  $^{119}\text{Sn}$ - als auch ein  $^{117}\text{Sn}$ -Kern vorliegen. In diesem Fall koppelt der gemessene  $^{119}\text{Sn}$ -Kern mit dem  $^{117}\text{Sn}$ -Kern zu einem Dublett ( $I_{117\text{Sn}} = 1/2$ ), was in dem Spektrum als  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten zu erkennen ist. In Übereinstimmung mit der natürlichen Häufigkeit des  $^{117}\text{Sn}$ -Isotops von etwa  $8\%$  tragen die beiden Satelliten jeweils ca.  $4\%$  zu dem Gesamtintegral des Signals bei.<sup>[82, 279]</sup> Die natürliche Häufigkeit des  $^{119}\text{Sn}$ -Isotops spielt bei diesen Überlegungen keine Rolle, da im

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ohnehin nur diejenigen Moleküle eine Resonanz verursachen, die mindestens einen  $^{119}\text{Sn}$ -Kern aufweisen. Die Kopplungskonstante von 3625 Hz liegt am oberen Ende des Bereichs literaturbekannter  $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}}$ -Kopplungen in vergleichbaren, verzerrt tetraedrisch koordinierten Komplexen. *Roesky et al.* berichteten von einer  $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}}$ -Kopplung von etwa 3200 Hz in einem kationischen, von zwei Sn-Sn-Pinzerliganden koordinierten Goldkomplex,<sup>[421]</sup> während die Gruppe um *Stobart* eine Kopplungskonstante von 4517 Hz in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{Sn}(\text{acac})_2\}_2$  ( $\text{acac} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{O}\}_2]^-$ ) publizierte.<sup>[422]</sup> In einem durch zwei Bisstannylen-Einheiten koordinierten Platinkomplex konnten *Hahn et al.* eine  $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}}$ -Kopplung von 2500 Hz beobachten.<sup>[423]</sup> Von einer deutlich kleineren Kopplungskonstante berichteten hingegen *Piers et al.*, die für das Zirconocenderivat  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Sn}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}_2)_2$   $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von nur 630 Hz finden konnten.<sup>[424]</sup> Eine mögliche Ursache für die eher große Kopplung zwischen den beiden Zinnkernen in Verbindung **26a** ist der Bindungswinkel, in dem die beiden Zinnkerne zueinander an das Iridiumatom gebunden sind. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert, kann empirisch eine positive Korrelation zwischen der Größe einer Kopplungskonstante und dem Bindungswinkel, in dem die beiden koppelnden Kerne gebunden sind, gefunden werden. Wird dieser Winkel aufgeweitet, wird auch die Kopplung zwischen den beiden Kernen größer.<sup>[280-281, 425]</sup> Wie oben beschrieben weicht der Sn1-Ir-Sn2-Bindungswinkel in dem Iridiumdistannylidin **26a** mit  $116.375(7)^\circ$  um etwa  $7^\circ$  von dem idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) ab. Diese Aufweitung könnte für die große Kopplungskonstante der  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten verantwortlich sein. Die verbreiterte Tripletttaufspaltung, deren Kopplungskonstante sowie die Zinnsatelliten können in einem simulierten Spektrum des Signals als A-Teil eines  $\text{ABX}_2$ -Spinsystems reproduziert werden. Das gemessene (schwarz) und das simulierte (grün) Spektrum sind in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30.** Ausschnitt des  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^F)_4]$  (**26a**) (schwarz) und die zugehörige Simulation des Signals als A-Teil eines  $\text{ABX}_2$ -Spinsystems (grün).

Das Iridiumdistannylidin **26a** ist nach bestem Wissen des Autors der erste Vertreter der Verbindungsklasse der Übergangsmetallditetrylidine, die sich durch zwei monovalente, durch Dreifachbindungen an das Übergangsmetall gebundene Tetrylidin-Liganden auszeichnen. Anders als in den von *Power et al.* und *Tilley et al.* publizierten Übergangsmetalloditetrylenen weisen die C-Sn-Ir-Einheiten des Distannylidins **26a** nahezu lineare Bindungswinkel und sehr kurze Bindungen zwischen dem Metall und den Gruppe 14-Elementen auf.<sup>[187-188]</sup> Die Gruppe um *Wolf* berichtet von dem Eisenkomplex  $\text{Fe}(\text{SnAr}')_2$ , in dem das Eisenatom an zwei divalente Zinnkerne gebunden ist. Die Autoren diskutieren hier für eine der Eisen-Zinn-Bindungen einen Doppelbindungs-Charakter, während das andere Zinnatom mit dem Eisenfragment das Motiv eines Ferriostannylens zeigt. Eine Bindungsordnung von drei wird von den Autoren für keines der beiden Fragmente diskutiert.<sup>[189]</sup>

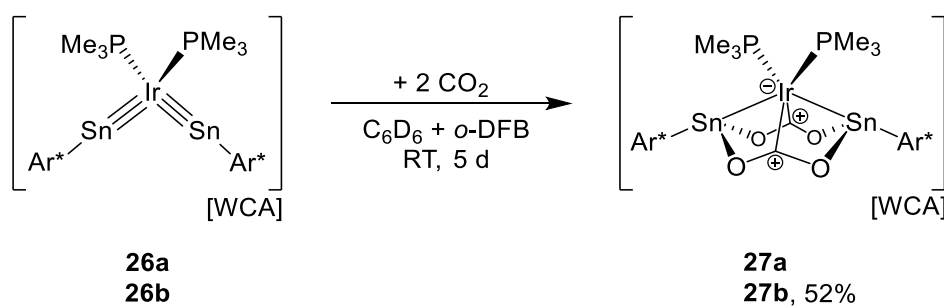
Die Synthese des Iridiumdistannylidins **26** gelingt durch die Substitution eines Trimethylphosphan-Liganden durch das nukleophile Stannylidiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{WCA}]$ . Als schwach koordinierendes Anion kann dabei sowohl das Aluminat  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  (**26a**) als auch das Borat  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  (**26b**) eingesetzt werden. Die einfache Synthese des Distannylidins **26** in hoher Reinheit und guten Ausbeuten ermöglicht eine umfassende Untersuchung seiner Reaktivität. Dabei ist von besonderem Interesse, ob die „Zinn-Zinn-Tasche“ in dem Ditetrylidin eine einzigartige Reaktivität, beispielsweise in der Aktivierung kleiner Moleküle, ermöglicht. Die Reaktivitätsuntersuchungen an dem Distannylidin **26** werden dabei stets in einer Lösungsmittelmischung aus *ortho*-Difluorbenzol und Benzol-*d*<sub>6</sub> bzw. Toluol-*d*<sub>8</sub> durchgeführt. Die Verwendung von *ortho*-Difluorbenzol ist dabei notwendig, da sich das Iridiumdistannylidin **26** aufgrund seines ionischen Charakters nur in diesem vollständig lösen lässt.

#### 4.3.2 Reaktion des Iridiumdistannylidins mit Kohlenstoffdioxid

Die Iridiumtetrylidine  $[\text{Ir}\equiv\text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir}\equiv\text{Sn}]$  **4** reagieren mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid in Redoxreaktionen zu den Produkten **7** und **9**, in denen das Gruppe 14-Element jeweils in der Oxidationsstufe +IV vorliegt und von einem Carbonat-Liganden koordiniert wird. Das in der Reaktion entstehende Kohlenstoffmonoxid koordiniert dabei jeweils an das Iridiumzentrum. Die Umsetzung des Stannylidins **4** verläuft langsamer als die des Germaniumanalogons **3**, sodass das Intermediat **8** isoliert werden kann, welches als Produkt einer [2+2]-Cycloaddition einer C=O-Bindung an die Dreifachbindung des Tetrylidins verstanden werden kann. Ausgehend von diesen Reaktionen ist es von hohem Interesse zu untersuchen, ob das Iridiumditetrylidin **26** eine analoge Reaktion mit CO<sub>2</sub> zeigt.

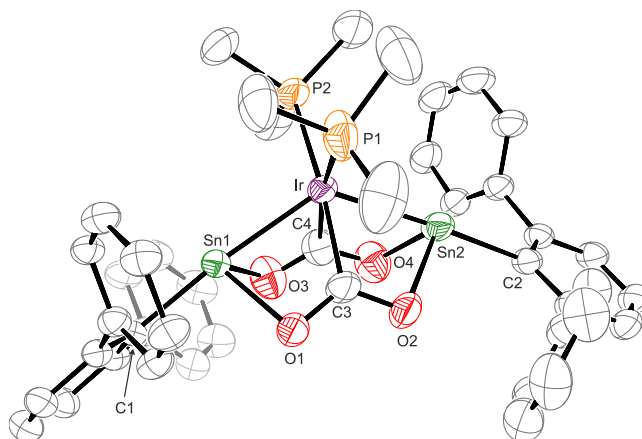
Dazu wird die Argonatmosphäre über einer Lösung des Distannylidins **26a** in Benzol-*d*<sub>6</sub> und *ortho*-Difluorbenzol gegen Kohlenstoffdioxid ausgetauscht. Direkt nach der Begasung ist weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Reaktion zu beobachten. Nachdem die Probe eine Nacht bei Raumtemperatur gelagert wurde, wird die Probe erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt die langsame Bildung eines neuen Produkts, was an einem noch kleinen Signal bei einer chemischen Verschiebung von -54.9 ppm zu erkennen ist. Besonders vielversprechend ist diese Beobachtung aufgrund der Zinnsatelliten des Signals, deren Integralverhältnis bezüglich des

Hauptsignals auf die Kopplung der Phosphorkerne zu zwei Zinnkernen hindeutet. Nach fünf Tagen, in denen die Probe stets bei Raumtemperatur gelagert und einmal täglich NMR-spektroskopisch untersucht wurde, ist die Reaktion abgeschlossen. Nach Aufarbeitung der nun roten Reaktionslösung wird der zurückbleibende Feststoff mit einer 1:10-Mischung aus *ortho*-Difluorbenzol und *n*-Heptan extrahiert, das Extrakt filtriert, das Filtrat mit etwas *n*-Heptan überschichtet und diese Lösung schließlich bei Raumtemperatur gelagert. Nach einer Nacht kann  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (**27a**) in Form roter Kristalle erhalten werden, die sich zur röntgendiffraktometrischen Analyse eignen. Analog kann diese Reaktion auch mit dem Distannylidin **26b** durchgeführt werden, um so  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**27b**) darzustellen (Schema 32). Die Qualität der von **27b** erhaltenen Kristalle war jedoch nicht für eine vollständige Bestimmung der Molekülstruktur ausreichend. Dennoch kann **27b** durch Umkristallisieren aufgereinigt und NMR-spektroskopisch vermessen und charakterisiert werden.



**Schema 32.** Reaktion des Iridiumdistannylidins **26a/26b** mit Kohlenstoffdioxid zum Produkt  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{WCA}]$  (**27b**) ( $[\text{WCA}] = [\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]^-$  (**27a**),  $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$  (**27b**)).

An der in Abbildung 31 dargestellten Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (**27a**) ist zu erkennen, dass das Distannylidin **26** eine grundlegend andere Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid aufweist als das Iridiumstannylidin **4**. Während die beiden Kohlenstoffdioxid-Moleküle nach der Reaktion mit dem Stannylidin **4** als Kohlenstoffmonoxid- und Carbonat-Ligand vorliegen, offenbart die Molekülstruktur von **27a** eine die gesamte Zinn-Iridium-Zinn-Einheit verbrückende Koordination der beiden  $\text{CO}_2$ -Moleküle. Das Koordinationsmotiv ist dabei bei beiden Kohlenstoffdioxid-Fragmenten gleich: Beide Sauerstoffatome eines jeden  $\text{CO}_2$ -Fragments koordinieren jeweils an eines der beiden Zinnatome, während das Kohlenstoffatom eine Bindung zum Iridiumatom ausbildet. Die Kohlenstoffdioxid-Moleküle liegen in dem Produkt als  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2$ -Liganden vor.<sup>[426-427]</sup>



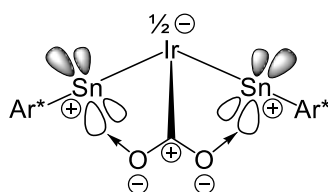
**Abbildung 31.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O}'\text{-CO}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$  (**27a**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$  (links) sowie die reduzierte Form der Molekülstruktur (rechts). Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]^-$  zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Sn1 2.5605(3), Ir-Sn2 2.5460(3), Sn1-C1 2.140(3), Sn2-C2 2.126(4), Sn1...Sn2 4.539, Ir-C3 2.050(4), Ir-C4 2.000(5), Ir-P1 2.3483(15), Ir-P2 2.3512(12), , C3...C4 2.424, O1-Sn1 2.174(3), O1-C3 1.285(5), O2-Sn2 2.185(3), O2-C3 1.292(5), O3-Sn1 2.137(4), O3-C4 1.279(6), O4-Sn2 2.082(4), O4-C4 1.304(6), Ir-Sn1-C1 174.78(9), Ir-Sn2-C2 176.83(11), Sn1-Ir-Sn2 125.449(11), C3-Ir-C4 73.6(2), O1-C3-O2 120.1(4), O3-C4-O4 120.0(5), O1-Sn1-O3 87.57(15), O2-Sn2-O4 87.13(16), Sn1-O1-C3 95.3(3), Sn1-O3-C4 96.5(3), Sn2-O2-C3 95.4(2), Sn2-O4-C4 96.2(3).

Ein solches Koordinationsmotiv von  $\text{CO}_2$  wurde in der Literatur bereits mehrfach im Kontext von Übergangsmetallverbindungen und -clustern berichtet.<sup>[427-437]</sup> Die Koordination der Sauerstoffatome an jeweils ein Zinnatom ist dabei selten. Allein die Gruppe um *Zacchini* berichtet von einem Platin-Zinn-Cluster, in dem ein  $\text{CO}_2$ -Fragment ähnlich wie in Verbindung **27a** als  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O}'\text{-CO}_2$ -Ligand verbrückend zwischen zwei Zinnatomen und einem Übergangsmetall vorliegt.<sup>[433]</sup> Wenngleich es einige Beispiele für ein solches Koordinationsmotiv gibt, werden diese Verbindungen nicht gezielt durch die Umsetzung eines Edukts mit  $\text{CO}_2$  dargestellt.<sup>[427-437]</sup> Für einen solchen Komplex gibt es nach bestem Wissen des Autors nur ein einziges Beispiel in der Literatur. *Caulton et al.* berichteten bereits Mitte der 1980er Jahre von der Synthese des heterotrimetallischen  $\text{CO}_2$ -Komplexes  $\text{Os}\{\text{HRh}(\text{COD})\}_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O}'\text{-CO}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ , welcher durch Umsetzung des Trihydrids  $(\text{COD})\text{RhH}_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  mit Kohlenstoffdioxid dargestellt werden kann.<sup>[438-439]</sup> Als Nebenprodukt dieser Reaktion wird dabei der Osmiumhydrid-Komplex  $\text{Os}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  erhalten. Mittels Röntgendiffraktometrie konnten *Caulton et al.* zeigen, dass das  $\text{CO}_2$ -Molekül wie auch in Verbindung **27a** symmetrisch über die gesamte trinukleare Einheit verbrückend vorliegt.<sup>[438-439]</sup> Das Iridiumdistannylidin **26** reagiert in einer seltenen Reaktion direkt mit Kohlenstoffdioxid und bildet im Zuge dieser Reaktion zwei verbrückende  $\text{CO}_2$ -Liganden aus. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid hin zu einem solchen Koordinationsmotiv ist dabei nach bestem Wissen des Autors gänzlich unbekannt in der Literatur. Neben trinuklearen Übergangsmetallkomplexen, in denen das  $\text{CO}_2$  als  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O}'$ -Ligand vorliegt, gibt es auch Beispiele von Hauptgruppen-Verbindungen, die  $\text{CO}_2$  in Form dieses Koordinationsmotivs binden. So konnte die Gruppe um *Jones* zeigen, dass der Magnesiumkomplex  $\{(\text{DippNacNac})\text{Mg}\}_2\text{O}$  mit

CO<sub>2</sub> auf ähnliche Weise zu  $\{(\text{DippNacNac})\text{Mg}\}_2\text{O}(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'-CO}_2)$  reagiert, wenngleich der entstehende Komplex von *Jones et al.* als Carbonat interpretiert wird.<sup>[440]</sup> Außerdem gibt es einige Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexe, die mit CO<sub>2</sub> eine solche Koordination ausbilden.<sup>[441-442]</sup> *Wolf et al.* beobachteten in der Reaktion des heterotrinuklearen Eisen-Zinn-Komplexes Fe(SnAr')<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub> die Bildung eines Carbonat-Liganden, der von beiden Zinnatomen des Komplexes koordiniert wird. Im Zuge der Reaktion bricht eine der Eisen-Zinn-Bindungen, was dieses Koordinationsmotiv erst ermöglicht.<sup>[189]</sup>

Die C-O-Bindungslängen der koordinierten CO<sub>2</sub>-Moleküle (1.279(6)–1.304(6) Å) sind gut vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in dem von *Caulton et al.* charakterisierten Rhodium-Osmium-Komplex (1.300(21), 1.309(22) Å)<sup>[438-439]</sup> sowie mit denen in anderen literaturbekannten  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'-CO}_2$ -Liganden.<sup>[427-437]</sup> Außerdem sind die Bindungslängen deutlich länger als in freiem CO<sub>2</sub> (1.161(2) Å),<sup>[443]</sup> in C=O-Doppelbindungen in organischen Molekülen (1.187–1.256 Å)<sup>[444]</sup> und liegen im unteren Bereich der Bindungslängen, die für Einfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gefunden werden (1.293–1.407 Å).<sup>[444]</sup> Die Zinn-Sauerstoff-Bindungen weisen Bindungslängen im Bereich von 2.082(4)–2.185(3) Å auf, liegen damit im Bereich literaturbekannter Sn–O-Einfachbindungen (2.031(7)–2.191(9) Å)<sup>[352-357]</sup> und können gut mit den entsprechenden Bindungslängen des oben erwähnten Platin-Zinn-Clusters verglichen werden, der eine analoge CO<sub>2</sub>-Koordination aufweist (2.088(8)–2.121(8) Å).<sup>[433]</sup> Die interatomaren Abstände zwischen dem Iridium- und den Zinnatomen liegen mit 2.5605(3) Å (Ir-Sn1) und 2.5460(3) Å (Ir-Sn2) im Bereich literaturbekannter Einfachbindungen (2.5167(3)–2.709(4) Å, *vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup> Beim Betrachten der Molekülstruktur liegt der Vergleich des zentralen Koordinationsmotivs mit der Koordination eines Oxalats [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> nahe. Allerdings liegt der C3-C4-Abstand mit 2.424 Å weit über dem längsten berichteten Abstand (1.79(5) Å) zwischen zwei Kohlenstoffatomen in einer Metall-koordinierten Oxalat-Einheit.<sup>[445]</sup> Aufgrund dieses großen Abstands kann davon ausgegangen werden, dass zwischen den beiden Kohlenstoffatomen keine Bindung vorliegt. Die Bindungen zwischen dem Iridiumatom und den beiden Kohlenstoffatomen der CO<sub>2</sub>-Fragmente weisen mit 2.050(4) Å (Ir-C3) und 2.000(5) Å (Ir-C4) Bindungslängen auf, die mit literaturbekannten Abständen in ähnlichen Koordinationsmotiven verglichen werden können (1.940(3)–2.078(6) Å).<sup>[430, 446]</sup> *Lammertsma et al.* diskutieren für die Iridium-Kohlenstoffbindung in (COD)IrCl(CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) einen Doppelbindungscharakter, der durch  $\pi$ -Rückbindung von dem Iridium hin zu dem Kohlenstoffatom zustande kommt.<sup>[446]</sup> Bemerkenswerterweise sind die Bindungswinkel an den Zinnatomen in Verbindung **27a** (C1-Sn1-Ir: 174.78(9)°, C2-Sn2-Ir: 176.83(11)°) im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln im Distannylidin **26a** (C1-Sn1-Ir: 175.55(7)°, C2-Sn2-Ir: 176.88(7)°) nahezu unverändert. Wie im Rahmen dieser Arbeit bereits mehrfach beobachtet wurde, wird für vierfachkoordinierte Zinnatome üblicherweise eine (verzerrt) tetraedrische Koordination erwartet. Die Molekülstruktur liefert keine direkten Hinweise auf sterische Ursachen für die noch immer großen, nahezu linearen C-Sn-Ir-Bindungswinkel, was elektronische Gründe als mögliche Erklärung der Bindungssituation nahelegt. Nach *Fischer* setzen sich

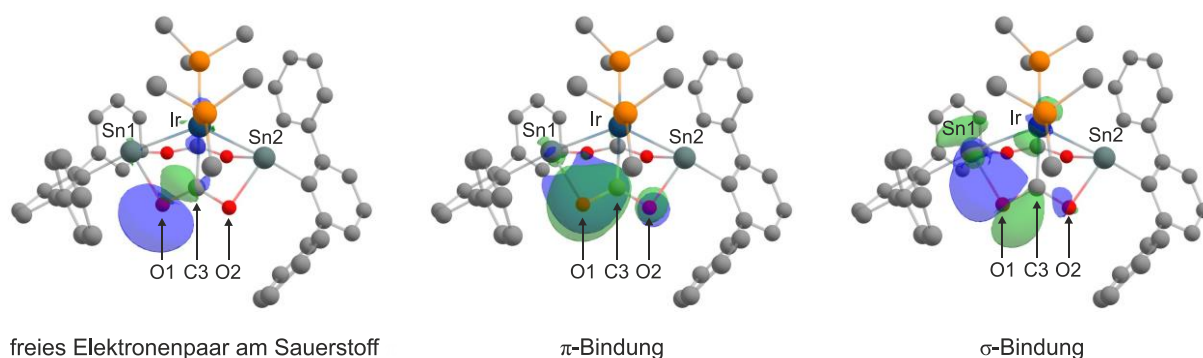
Dreifachbindungen zwischen Übergangsmetallen und Gruppe 14-Elementen aus einer  $\sigma$ -Hinbindung von dem Tetrel hin zum Metall und zwei  $\pi$ -Rückbindungen von dem Übergangsmetall hin zu dem Gruppe 14-Element zusammen (vgl. Kapitel 2.3.3). Dabei ist zu beachten, dass das Übergangsmetall auch nur eine statt zwei  $\pi$ -Rückbindungen ausbilden kann. Dies führt zu Übergangsmetall-Tetrel-Zweifachbindungen, die einen nahezu linearen Bindungswinkel an dem Gruppe 14-Element aufweisen. Einige Beispiele für solche Verbindungen sind in der Literatur bereits bekannt.<sup>[189, 447-448]</sup> Wird in einer Grenzfallbetrachtung dieses Bindungsmodus davon ausgegangen, dass das Metall keine  $\pi$ -Rückbindungen ausbildet, wird eine Übergangsmetall-Tetrel-Einfachbindung erhalten, in der das divalente Tetrelatom einen linearen Bindungswinkel sowie zwei vakante, orthogonal zueinander stehende p-Orbitale besitzt. Anhand dieser Grenzfallbetrachtung kann ein möglicher Erklärungsansatz für die Geometrie in Verbindung **27a** gegeben werden (Abbildung 32). Entsprechend diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass die sp-Hybridisierung der Zinnatome in der Reaktion von **26a** mit Kohlenstoffdioxid erhalten bleibt, obwohl die vakanten p-Orbitale nicht länger durch  $\pi$ -Rückbindungen von dem Iridium abgesättigt werden. Stattdessen kann in **27a** eine Absättigung dieser Orbitale durch Donation der Sauerstoffatome der beiden CO<sub>2</sub>-Liganden beobachtet werden. In Übereinstimmung mit diesem Erklärungsansatz und der orthogonalen Ausrichtung der beiden p-Orbitale an den Zinnatomen sind die O-Sn-O-Bindungswinkel in **27a** nahezu rechtwinklig (O1-Sn1-O3: 87.57(15)°, O2-Sn2-O4: 87.13(16)°). Es ist zu beachten, dass in Abbildung 32 aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich eine der beiden CO<sub>2</sub>-Koordinationen gezeigt ist, was zu einer positiven Gesamtladung des kationischen Fragments von 0.5 führt. Wird die Koordination des zweiten Äquivalents berücksichtigt, wird eine Gesamtladung des Moleküls von +1 erhalten.



**Abbildung 32.** Schematische Darstellung der  $\mu^3$ - $\eta^3$ - $\kappa^3$ -Koordination eines der beiden Kohlenstoffdioxid-Liganden in  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (**27a**). Die vakanten, orthogonal zueinander stehenden p-Orbitale an den Zinnatomen werden von den Sauerstoffatomen der koordinierenden Kohlenstoffdioxid-Moleküle elektronisch abgesättigt.

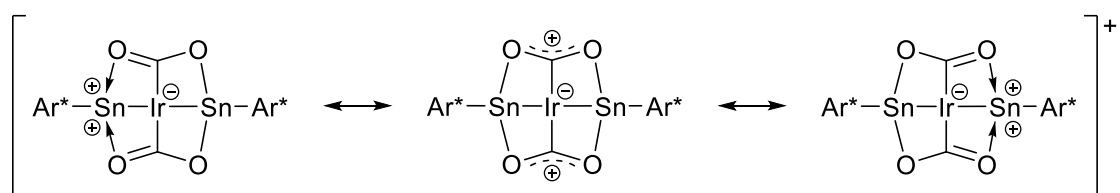
Um diese Interpretation der Bindungssituation weiter zu stützen, wird das kationische Fragment von Verbindung **27a** mittels DFT-Rechnungen und einer NBO-Analyse untersucht. Die geometrieoptimierte Molekülstruktur bestätigt dabei die nahezu linearen Bindungswinkel der C-Sn-Ir-Einheiten. Außerdem gibt die NBO-Analyse tiefere Einblicke in die Bindungssituation der koordinierten CO<sub>2</sub>-Liganden und der Zinnatome. Die berechneten NLMOs (engl. *Natural Localized Molecular Orbitals*) offenbaren jeweils drei freie Elektronenpaare an jedem der Sauerstoffatome (Abbildung 38). Eines dieser freien Elektronenpaare ist dabei vollständig an dem Sauerstoffatom selbst lokalisiert, während das zweite freie

Elektronenpaar jeweils eine delokalisierte Doppelbindung zu dem gebundenen Kohlenstoffatom ausbildet ( $e^-$ -Dichte an C: 12.6–21.3 %). Das dritte freie Elektronenpaar eines jeden Sauerstoffatoms zeigt eine teilweise Donation in ein vakantes p-Orbital eines der beiden Zinnatome ( $e^-$ -Dichte an Sn: 5.3–5.7 %) (Abbildung 38). Dieses Bild kann für alle vier Sauerstoffatome analog gefunden werden. Darüber hinaus können in den NLMOs zwei Iridium-Zinn-Bindungen gefunden werden ( $e^-$ -Dichte an Sn: 65 %, an Ir: 30 %). Die  $\pi$ -Rückbindung vom Iridium hin zu den beiden Kohlenstoffatomen, die auch in der Literatur für ein ähnliches Koordinationsmotiv diskutiert wird, kann in der NBO-Analyse zwar identifiziert werden, ist aber nur sehr schwach ausgeprägt ( $e^-$ -Dichte an C: 1.9 %).<sup>[446]</sup>



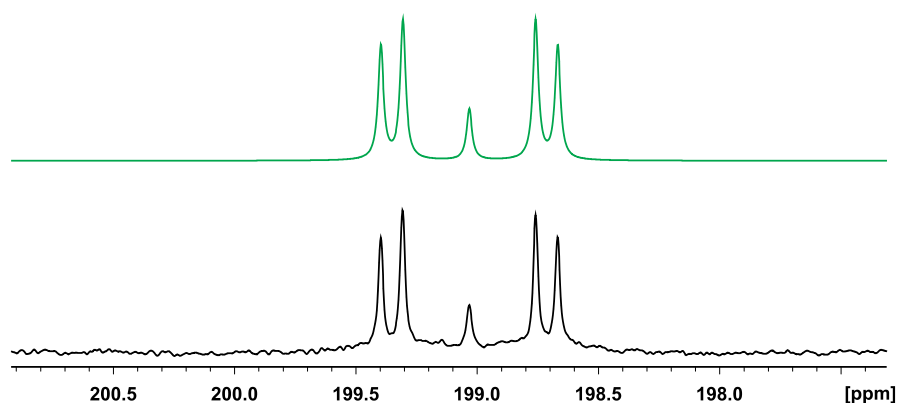
**Abbildung 33.** Darstellung ausgewählter NLMOs von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'-CO}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^f)_4]$  (**27a**). Die NLMOs zeigen die Interaktionen der drei freien Elektronenpaare an einem der vier Sauerstoffatome und sind repräsentativ für vergleichbare Interaktionen an den anderen Sauerstoffatomen (Kontur-Wert = 0.03).

Diese Ergebnisse unterstützen die zuvor beschriebene Interpretation der Bindungssituation in Verbindung **27a** und stimmen mit den beobachteten Strukturparametern überein. Die in der Molekülstruktur von **27a** gefundenen C-O-Bindungslängen liegen genau zwischen literaturbekannten Bindungslängen für entsprechende Einfach- und Doppelbindungen (*vide supra*). Diese Bindungsordnung wird auch in den NLMOs in Form delocalisierter  $\pi$ -Bindungen zwischen den Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen wiedergefunden. Auch die Einfachbindungen zwischen Iridium und Zinn sind in den NLMOs repräsentiert. Außerdem bestätigen diese die Donation der Sauerstoffatome in die vakanten p-Orbitale an den Zinnatomen. Die Bindungswinkel der O-Sn-O-Einheiten stimmen mit der Annahme von orthogonal zueinanderstehenden, vakanten p-Orbitalen an den Zinnatomen überein. Abbildung 34 zeigt eine schematische Darstellung ausgewählter mesomerer Grenzstrukturen in Verbindung **27a**.



**Abbildung 34.** Schematische Darstellung ausgewählter mesomerer Grenzstrukturen des kationischen Teils von Verbindung **27a**. Die  $\pi$ -Rückbindungen von dem Iridium- zu den Kohlenstoffatomen sind aufgrund der geringen Ausprägung nicht berücksichtigt.

Die NMR-Spektren von Verbindung **27b** deuten auf eine hohe Symmetrie des zweifachen CO<sub>2</sub>-Addukts in Lösung hin. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt sowohl für die Terphenylliganden nur einen Signalsatz als auch für die Trimethylphosphan-Liganden nur ein einziges Signal. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums. Auch in diesem wird nur eine einzige Resonanz bei –54.9 ppm gefunden, welche den beiden Phosphorkernen zugeordnet werden kann. Das Signal weist Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 67.1 Hz auf, deren Integral relativ zu dem des Hauptsignals auf die Kopplung zu zwei Zinnkernen hindeutet. Obwohl im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nur ein Signal gefunden werden kann, zeigt ein Signal im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum, dass die beiden Phosphorkerne magnetisch nicht äquivalent sind. Die Kohlenstoffatome der CO<sub>2</sub>-Liganden zeigen ein auffälliges Kopplungsmuster im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. Aufgrund der Kopplung der beiden Kohlenstoffatome zu den beiden chemisch äquivalenten, aber magnetisch inäquivalenten Phosphorkernen (jeweils einer der Phosphorkerne steht *trans*, der andere *cis*), können die Kohlenstoffatome als X-Teil eines AA'X-Spinsystems interpretiert werden. Ein diesem Spinsystem entsprechendes Signal wird bei einer chemischen Verschiebung von 199.0 ppm gefunden. Diese ist gut vergleichbar mit der des CO<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms des oben diskutierten Rhodium-Osmium-Komplexes (193.0 ppm). Das Signal (schwarz) sowie das simulierte Spektrum (grün) sind in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35.** Ausschnitt des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums von [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(SnAr\*)<sub>2</sub>(μ<sup>3</sup>-η<sup>3</sup>-κ<sup>3</sup>-O,C,O'-CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (**27b**) (schwarz) und die zugehörige Simulation des Signals als X-Teil eines AA'X-Spinsystems (grün).

Die interessanteste NMR-spektroskopische Charakteristik von Verbindung **27b** kann jedoch im <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Zinnatome von [(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(SnAr\*)<sub>2</sub>(μ<sup>3</sup>-η<sup>3</sup>-κ<sup>3</sup>-O,C,O'-CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (**27b**) zeigen eine Zinnresonanz bei einer chemischen Verschiebung von –692 ppm, welche gut mit den mittels quantenmechanischer Rechnungen bestimmten Verschiebungen (–550 ppm (Sn1), –531 ppm (Sn2)) der beiden Zinnkerne übereinstimmt. Dieses Signal, das aufgrund der Kopplung zwischen den Zinn- und Phosphorkernen die Aufspaltung zu einem Triplett aufweist, ist das am stärksten hochfeldverschobene Signal, welches im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde. Ein eindeutiger Grund für die starke Hochfeldverschiebung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Möglicherweise hängt die Verschiebung mit der unüblichen Koordinationsumgebung der

Zinnatome zusammen. Die Gruppen um *Greb* und um *Nguyen* berichten von quadratisch planar koordinierten Zinnatomen, deren chemische Verschiebungen mit  $-619\text{ ppm}^{[449]}$  und  $-527\text{ ppm}^{[450]}$  ebenfalls unerwartet weit ins Hochfeld verschoben sind. Außerdem könnte auch die Koordination durch die elektronegativen Sauerstoffatome zu einer Verschiebung der Resonanz ins Hochfeld führen.<sup>[211-212]</sup> Die Zinnresonanz des  $\text{CO}_2$ -Addukts **27b** zeigt ebenfalls  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten, deren Kopplungskonstante mit  $14466\text{ Hz}$  deutlich größer ist als die in dem Distannylidin **26a**. Wie bereits zuvor diskutiert, könnte die große Kopplungskonstante mit dem aufgeweiteten  $\text{Sn1-Ir-Sn2}$ -Bindungswinkel in Komplex **27b** zusammenhängen, welcher mit  $125.449(11)^\circ$  knapp  $9^\circ$  größer ist als der entsprechende Winkel in dem Iridiumdistannylidin **26a** ( $116.375(7)^\circ$ ). Deutlich wird der Effekt des Bindungswinkels auf die Kopplungskonstante bei literaturbekannten Übergangsmetallkomplexen, in denen zwei Zinnkerne *trans* zueinanderstehen. In dem trigonal bipyramidalen Platinkomplex *trans*- $\{\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{AsEt}_3)_2\}$  werden  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $37164\text{ Hz}$  beobachtet.<sup>[280]</sup> In dem Anion  $[\text{cis-}\{\text{IrCl}_2(\text{SnCl}_3)_4\}]^{3-}$  werden sogar Kopplungskonstanten von  $40759\text{ Hz}$  gefunden.<sup>[281]</sup> Das IR-Spektrum von Verbindung **27b** zeigt sehr intensive Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen  $1221$ ,  $1242$ ,  $1279$  und  $1301\text{ cm}^{-1}$ . Diese können den koordinierten  $\text{CO}_2$ -Einheiten zugeordnet werden. Vergleichbare Wellenzahlen wurden in der Literatur für analoge Struktur motive berichtet ( $1260$ – $1380\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[432, 438, 451]</sup>

Die Reaktion des Distannylidins **26** mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid stellt ein einzigartiges Reaktionsverhalten dar, welches nach bestem Wissen des Autors in der Literatur noch nicht bekannt ist. Die  $\text{CO}_2$ -Fragmente liegen als  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}$ -Liganden verbrückend über die gesamte trinukleare Sn-Ir-Sn-Einheit vor und zeigen damit ein in der Literatur bekanntes, aber seltenes Koordinationsmotiv. Besonders die direkte Koordination von Kohlenstoffdioxid an eine trinukleare Metall-Einheit zur Darstellung solcher Koordinationsverbindungen ist in der Literatur kaum bekannt. Diese Reaktion wird insbesondere durch die einzigartige „Zinn-Zinn-Tasche“ ermöglicht, die in dem Iridiumdistannylidin **26** vorliegt. Der achtegliedrige Ring, der von den beiden  $\text{CO}_2$ -Fragmenten und den Zinnatomen gebildet wird, erinnert entfernt an das Motiv eines Kronethers.<sup>[452-453]</sup> Ob dieses Motiv eine Reaktivität gegenüber *Lewis*-sauren Verbindungen zeigt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Allerdings ist die Koordination solcher Verbindungen durch die vier Sauerstoffatome denkbar. Die Gruppe um *Caulton* konnte zeigen, dass  $\text{ZnBr}_2$  durch die Sauerstoffatome in  $\text{Os}\{\text{HRh}(\text{COD})\}_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'-CO}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  koordiniert werden kann.<sup>[439]</sup> Vergleichbare Reaktionen sind auch für Verbindung **27** denkbar. Die Untersuchung einer solchen Reaktivität stellt ein interessantes, weiterführendes Forschungsfeld dar.

#### 4.3.3 Reaktion des Iridiumdistannylidins mit Trimethylsilyl-Azid

Nachdem in der Reaktion des Iridiumdistannylidins **26** mit Kohlenstoffdioxid gezeigt werden konnte, dass die „Zinn-Zinn-Tasche“ eine besondere Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen ermöglicht, wurde im Weiteren die Reaktivität des Distannylidins **26b** gegenüber Trimethylsilyl-Azid untersucht.

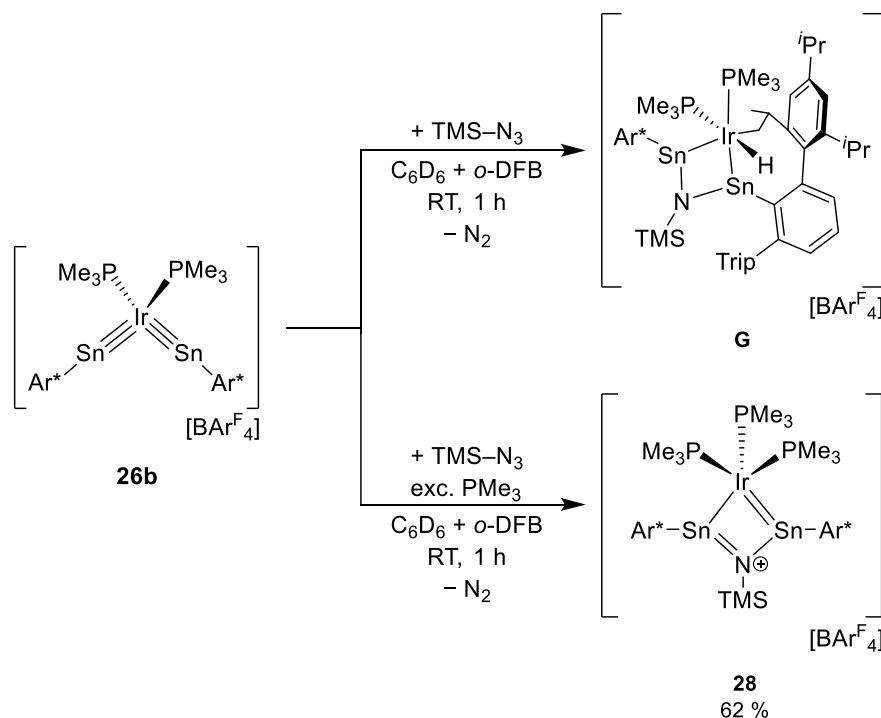
In vielen Reaktionen konnte gezeigt werden, dass organische Azide unter Freisetzung von molekularem Stickstoff als Nitrenübertragungsreagenz in der organischen und metallorganischen Synthese eingesetzt werden können.<sup>[454-455]</sup>

Wird das Distannylidin **26b** in Benzol-*d*<sub>6</sub> und *ortho*-Difluorbenzol gelöst und bei Raumtemperatur mit einem kleinen Überschuss an Trimethylsilyl-Azid versetzt (1.60 Äquivalente, eingesetzt als 10%ige Maßlösung in Benzol-*d*<sub>6</sub>), so kann bereits nach einer Stunde eine Verfärbung der zuvor braunen Reaktionsmischung hin zu hellgelb beobachtet werden (Schema 33). Auch die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie bestätigt nach dieser Zeit eine vollständige und selektive Reaktion. Basierend auf einigen charakteristischen Signalen in den <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren kann bereits ohne Kristallstrukturanalyse eine Aktivierung eines der Terphenylliganden postuliert werden. Einen Hinweis darauf gibt ein Dublett vom Dublett bei einer chemischen Verschiebung von –12.20 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, welches damit im charakteristischen Bereich für Iridium-gebundene Hydride liegt. Die Bildung eines solchen kann ohne das Vorliegen einer Protonenquelle in der Reaktionsmischung durch die oxidative Addition einer C–H-Bindung einer *iso*-Propylgruppe eines Terphenylliganden erklärt werden. Die Aufspaltung zum Dublett vom Dublett lässt dabei auf zwei chemisch und magnetisch inäquivalente Phosphorkerne schließen. Die Kopplungskonstanten dieses Signals sind mit 91.1 Hz und 14.4 Hz nicht gleich groß. Der deutliche Größenunterschied der beiden Kopplungskonstanten deutet darauf hin, dass die Kopplungen durch einen *cis*- und einen *trans*-ständigen Phosphorkern verursacht werden. Die Kopplung zu dem *trans*-ständigen Kern hat dabei eine große Kopplungskonstante, die Kopplung zu dem *cis*-ständigen Phosphorkern eine kleine. Ein Beleg für diese Annahme findet sich in dem zugehörigen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum. In diesem können zwei Resonanzen beobachtet werden, die ein Integralverhältnis von 1:1 aufweisen. Die beiden Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von –47.8 ppm und –38.8 ppm haben Kopplungskonstanten von jeweils 15.0 Hz, was darauf hindeutet, dass die Aufspaltungen durch die jeweilige Kopplung zueinander hervorgerufen werden. Die Kopplungen zu dem Iridium-gebundenen Wasserstoffatom können aufgrund der Entkopplung in dem NMR-Experiment nicht beobachtet werden.

Trotz mehrfacher Versuche, geeignete Kristalle für die röntgendiffraktometrische Analyse zu erhalten, wiesen diese stets nur eine ausreichend gute Qualität zur Bestimmung der Schweratom-Positionen auf. Diese reicht jedoch aus, um die zuvor postulierte Aktivierung eines Terphenylliganden zu bestätigen. Die Konnektivität, auf deren Darstellung an dieser Stelle verzichtet werden soll, bestätigt Komplex **G** als das Produkt der Reaktion des Distannylidins **26b** mit Trimethylsilyl-Azid (Schema 33). Es kann davon ausgegangen werden, dass das organische Azid formal ein Nitren auf das Distannylidin überträgt und so unter Eliminierung von molekularem Stickstoff ein viergliedriger Ring ausgebildet wird. Durch diese Reaktion nimmt die Bindungsordnung der Iridium-Zinn-Bindungen ab, was zu einer Unterkoordination an dem Iridiumatom führt. Wie in Kapitel 4.2.2 bereits beschrieben, neigen niedervalente Iridiumzentren dazu, oxidative Additionen einzugehen.<sup>[265, 267-268]</sup> In diesem Fall reagiert das Iridiumatom in einer oxidativen Addition mit einer der *iso*-Propylgruppen eines der

Terphenylliganden. Die in Verbindung **G** gefundene Koordination stimmt mit den zuvor beschriebenen NMR-Signalen überein und zeigt die zuvor postulierten strukturellen Charakteristiken.

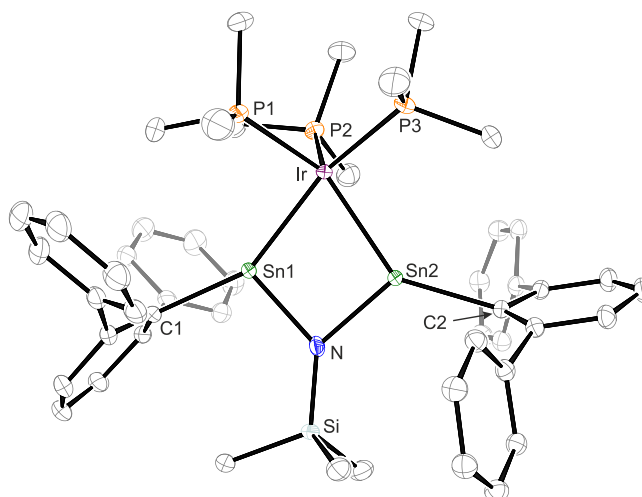
Um die oxidative Addition der C–H-Bindung an das Iridiumatom zu verhindern, liegt es nahe, die Reaktion in Gegenwart eines Überschusses eines Liganden in der Reaktionsmischung durchzuführen, um so das zwischenzeitlich gebildete, niedervalente Iridiumzentrum abzusättigen. Eine vergleichbare Abfangreaktion gelang Kern im Rahmen seiner Dissertation in der Gruppe von Wesemann.<sup>[456-457]</sup> Kern konnte eine dreifach koordinierte, elektrophile Borspezies stabilisieren und abfangen, indem er die Reaktion, in der diese Spezies gebildet wird, unter Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre durchführte. Dieses koordiniert die intermediär gebildete Borspezies und senkt damit deren Elektrophilie so weit ab, dass eine Weiterreaktion mit dem Liganden unterbunden wird.<sup>[456-457]</sup> Um eine solche Abfangreaktion realisieren zu können, muss der Ligand einige Anforderungen erfüllen. Der Ligand darf nicht bereits selbst mit dem Distannylidin **26b** reagieren und sollte idealerweise im Überschuss einsetzbar sein, um so eine höhere Chance zum Abfangen der Zwischenstufe zu haben. Außerdem sollte der Ligand nach beendeter Reaktion leicht von dem Reaktionsprodukt abtrennbar sein. Ein Ligand, der all diese Anforderungen erfüllt, ist Trimethylphosphan.



**Schema 33.** Reaktion des Iridiumdistannylidins **26b** mit Trimethylsilyl-Azid zu dem Produkt **G** sowie die Reaktion mit Trimethylsilyl-Azid in Gegenwart eines Überschusses an Trimethylphosphan zu dem Produkt [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Ir(SnAr\*)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-N-TMS)][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (**28**).

Um die Abfangreaktion zu untersuchen, wird das Distannylidin **26b** in einer Lösung aus Benzol-*d*<sub>6</sub> und *ortho*-Difluorbenzol mit einem Überschuss an Trimethylphosphan (ungefähr 6 Äquivalente) vorgelegt und diese Reaktionsmischung anschließend mit einem kleinen Überschuss an Trimethylsilyl-Azid

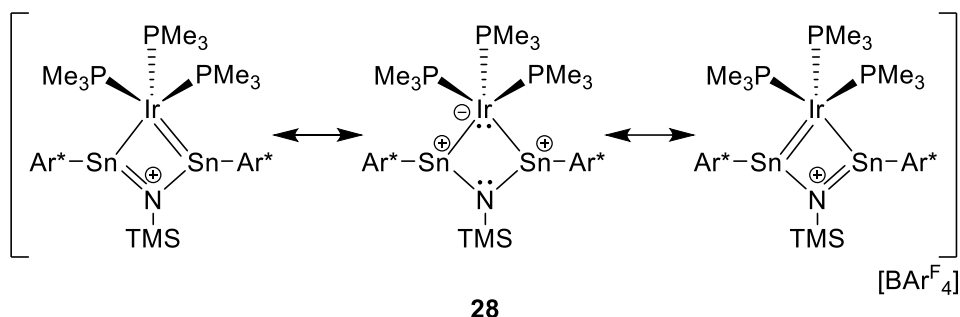
(1.60 Äquivalente, eingesetzt als 10%ige Maßlösung in Benzol- $d_6$ ) versetzt. Nach kurzer Zeit ist auch hier eine Farbänderung zu beobachten. Bereits eine Stunde nach der Zugabe des Azids hat die Reaktionsmischung eine olivgrüne Farbe angenommen und die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt eine vollständige und nahezu selektive Reaktion. Während die meisten Resonanzen in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verbreitert und damit schwer zu interpretieren sind, kann im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutlich ein Hauptprodukt identifiziert werden. Dieses weist ein Signal mit Zinnsatelliten bei einer chemischen Verschiebung von  $-52.2$  ppm ( $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 491.1$  Hz) auf. Auch hier legt das Integralverhältnis zwischen dem Hauptsignal und den Satelliten eine Kopplung der Phosphoratome zu zwei Zinnkernen nahe. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung können aus einer mit *n*-Hexan überschichteten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung, die einen Tropfen Diethylether enthält, olivgrüne Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^2\text{-N-TMS})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**28**) erhalten werden (Schema 33). Wird Verbindung **28** für mehrere Stunden auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, ist die Bildung von **G** unter Freisetzung von Trimethylphosphan zu beobachten.



**Abbildung 36.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^2\text{-N-TMS})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**28**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden, kokristallisiertes *n*-Hexan sowie das schwach koordinierende Anion  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Sn1 2.54151(19), Ir-Sn2 2.60015(19), Ir-P1 2.2956(6), Ir-P2 2.3342(6), Ir-P3 2.3052(6), Sn1...Sn2 3.0001(2), Sn1-C1 2.1774(19), Sn2-C2 2.2385(18), Sn1-N 2.0875(17), Sn2-N 2.1149(16), N-Si 1.7392(18), C1-Sn1-Ir 152.02(5), C2-Sn2-Ir 139.73(5), Ir-Sn1-N 99.98(4), Ir-Sn2-N 97.43(5), Sn1-Ir-Sn2 71.381(6), Sn1-N-Sn2 91.10(6), C1-Sn1-N 107.96(7), C2-Sn2-N 122.44(6), Sn1-N-Si 133.57(9), Sn2-N-Si 135.02(9).

Die Molekülstruktur von Verbindung **28** bestätigt die erfolgreiche Abfangreaktion durch Koordination eines zusätzlichen Trimethylphosphan-Liganden an das Iridiumzentrum (Abbildung 36). Das Iridiumatom in Verbindung **28** ist von drei Phosphan-Liganden und zwei Zinnatomen verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert. Der zentrale Ir-Sn-N-Sn-Vierring ist nahezu planar, was sich besonders an den Winkelsummen der beteiligten, dreifachkoordinierten Atome zeigt. Die beiden Zinnatome und das Stickstoffatom sind mit Winkelsummen von  $360.0^\circ$  (Sn1),  $359.6^\circ$  (Sn2) und  $359.7^\circ$  (N) jeweils planar

koordiniert. Diese Planarität deutet auf eine teilweise Delokalisation der freien Elektronenpaare des Stickstoffs und des Iridiums hin. Mögliche mesomere Grenzformeln, die diese Delokalisation verdeutlichen, sind in Abbildung 37 dargestellt.

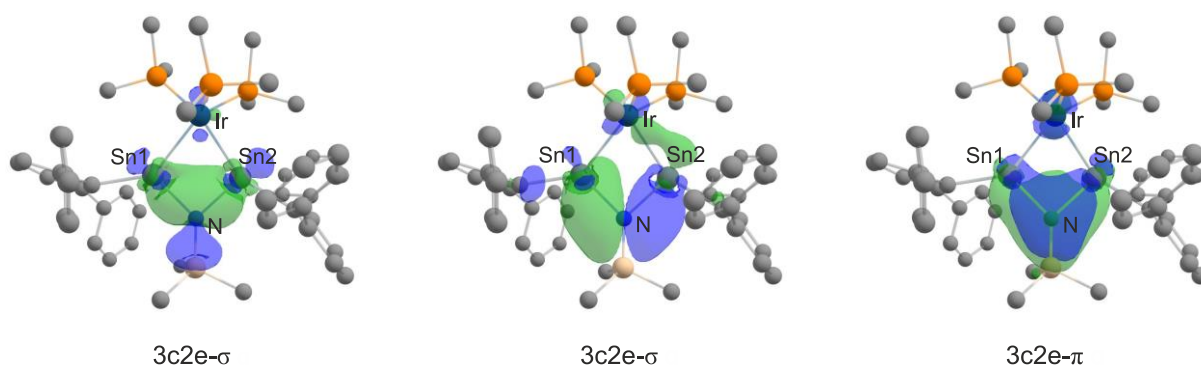


**Abbildung 37.** Ausgewählte mesomere Grenzformeln von Verbindung **28**.

Im Widerspruch zu der Delokalisation, die als mögliche Erklärung der Planarität herangezogen wird, stehen die Bindungslängen, die in dem Vierring gefunden werden. Die Iridium-Zinn-Bindungslängen legen mit 2.54151(19) Å und 2.60015(19) Å eine Interpretation der Bindungen als Einfachbindungen nahe. Der Bindungslängenbereich, der für vergleichbare Bindungen in der Literatur gefunden wird, erstreckt sich von 2.5167(3)–2.709(4) Å (*vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup> Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der interatomaren Zinn-Stickstoff-Abstände (2.0875(17), 2.1149(16) Å). Auch diese sind vergleichbar mit Bindungslängen entsprechender Einfachbindungen, sowohl in dieser Arbeit (vgl. Verbindungen **13** und **14**) als auch in der Literatur (1.980(4)–2.260(3) Å).<sup>[314–317]</sup> Die Gruppe um *Power* berichtet von dem Imido-verbrückten Distannylen (Ar'Sn)<sub>2</sub>N(TMS), welches durch Umsetzung des Distannins Ar'SnSnAr' mit Trimethylsilyl-Azid dargestellt werden kann.<sup>[458]</sup> Das Distannylen zeigt ebenfalls Zinn-Stickstoff-Bindungslängen im Bereich von Einfachbindungen (2.055(6), 2.111(6) Å) sowie eine nahezu planare Koordinationsumgebung an dem Stickstoffatom, welche an der Winkelsumme von 358.3° zu erkennen ist.<sup>[458]</sup> Basierend auf den Bindungslängen und der Winkelsumme an dem Stickstoffatom ist das von *Power et al.* charakterisierte Imido-verbrückte Distannylen (Ar'Sn)<sub>2</sub>N(TMS) gut mit dem in Verbindung **28** gefundenen (Ar'Sn)<sub>2</sub>N(TMS)-Fragment vergleichbar.

Die elektronische Situation von Verbindung **28** wurde mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen untersucht. Basierend auf der Molekülstruktur von Verbindung **28** im Festkörper wurde das kationische Fragment [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Ir(SnAr\*)<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-N-TMS)]<sup>+</sup> geometrieoptimiert und anschließend mittels NBO-Analyse untersucht. Für die Sn-N-Sn-Einheit werden drei NLMOs identifiziert, die jeweils als 3c2e-Bindung verstanden werden können (Abbildung 38). Zwei dieser Bindungen haben dabei σ-Charakter, während die dritte eine π-artige 3c2e-Bindung darstellt. In allen drei NLMOs ist die Elektronendichte stark in Richtung des Stickstoffs polarisiert, sodass an jedem der Zinnatome etwa 10 % der insgesamt sechs Elektronen gefunden werden. Der σ- und π-Charakter dieser 3c2e-Bindungen liefert einen Erklärungsansatz für die Planarität des Vierrings in Verbindung **28**, obwohl die Bindungslängen

in dem Vierring einen Einfachbindungscharakter dieser Bindungen nahelegen. Darüber hinaus kann ein NLMO gefunden werden, das als  $\pi$ -artige 3c2e-Bindung der Sn-Ir-Sn-Einheit verstanden werden kann. Auf eine Darstellung dieses NLMOs wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Als Erklärungsansatz dieser Bindungssituation ist es dienlich, das Trimethylsilyl-Stickstoff-Fragment in Verbindung **28** aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoffs als  $sp$ -hybridisiertes  $[\text{TMS}-\text{N}]^{2-}$ -Fragment zu betrachten.<sup>[15]</sup> Die drei freien Elektronenpaare, die in dieser Betrachtung an dem Stickstoffatom lokalisiert sind, liegen dabei in einem der  $sp$ -Hybridorbitale sowie in zwei orthogonal zueinander stehenden  $p$ -Orbitalen vor. Das eine  $p$ -Orbital liegt dabei in der Ebene des Vierrings, während das andere orthogonal dazu steht. Das verbleibende  $sp$ -Hybridorbital bildet die Bindung zu dem Siliciumatom des TMS-Substituenten aus. Die Delokalisation der Elektronenpaare in die vakanten  $p$ -Orbitale der benachbarten Zinnatome resultiert in den 3c2e-Bindungen dieser Sn-N-Sn-Einheit.



**Abbildung 38.** Darstellung ausgewählter NLMOs des kationischen Fragments  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^2\text{-N-TMS})]^+$  von Verbindung **28**. Die NLMOs repräsentieren die bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoff- und den Zinnatomen (Kontur-Wert = 0.03).

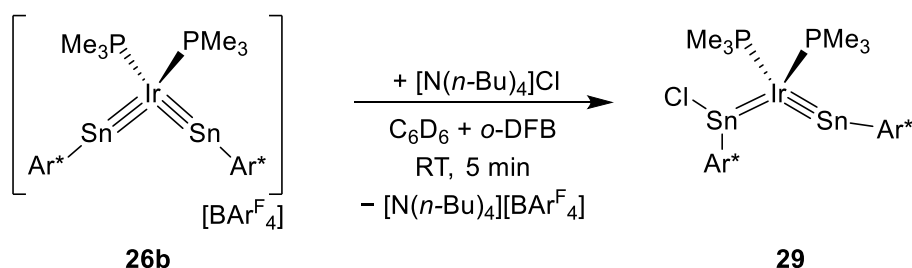
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sind bei Raumtemperatur wie oben bereits erwähnt stark verbreitert, was ihre Auswertung unmöglich macht. Um die zugrundeliegende Dynamik zu verlangsamen, wird die NMR-spektroskopische Charakterisierung bei 0 °C durchgeführt, was zu einer besseren Auflösung in den NMR-Spektren führt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden separate Signalsätze für die beiden Terphenylliganden gefunden, während die Trimethylphosphan-Liganden nicht unterscheidbar sind. Grund dafür ist vermutlich die bereits diskutierte Dynamik fünffachkoordinierter Iridiumzentren. Entsprechend zeigt auch das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Signal bei -52.2 ppm, dessen Zinnsatelliten eine Kopplungskonstante von 491.1 Hz aufweisen. Überraschenderweise kann trotz der Zinnsatelliten der Phosphorresonanz, die eine Phosphor-Zinn-Kopplung belegen, kein Signal im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden werden.

In der Literatur sind zahlreiche Imido-verbrückte Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen bekannt, die durch Reaktionen geeigneter Präkursoren mit organischen Aziden erhalten werden.<sup>[458-467]</sup> In den eingesetzten bimetalischen Edukten sind dabei unterschiedliche Bindungsmodi denkbar. Zumeist sind die beiden Kerne, die in dem Produkt durch das  $[\text{R}-\text{N}]$ -Fragment verbrückt vorliegen, bereits im Edukt direkt miteinander verbunden.<sup>[458-463]</sup> Ein Beispiel für ein solches ist das von *Power*

eingesetzte Distannin  $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$ , welches mit Trimethylsilyl-Azid zu dem zuvor bereits erwähnten Distannylen  $(\text{Ar}'\text{Sn})_2\text{N}(\text{TMS})$  reagiert.<sup>[458]</sup> Auch homoleptische dinukleare Übergangsmetallkomplexe, beispielsweise basierend auf Nickel<sup>[461]</sup> oder Titan<sup>[460, 462]</sup> kommen zum Einsatz. Neben direkt gebundenen Kernen können die im Produkt verbrückten Atome auch schon im Edukt verbrückt vorliegen.<sup>[464-466]</sup> Außerdem gibt es auch Literaturbeispiele, in denen zwei Äquivalente eines mononuklearen Übergangsmetallkomplexes in einer intermolekularen Reaktion durch das  $[\text{R}-\text{N}]$ -Fragment verbrückt werden.<sup>[467]</sup> In all diesen Beispielen ist das Stickstoffatom der Imido-Brücke genau wie in Verbindung **28** planar koordiniert.<sup>[458-467]</sup>

#### 4.3.4 Reaktion des Iridiumdistannylidins mit $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$

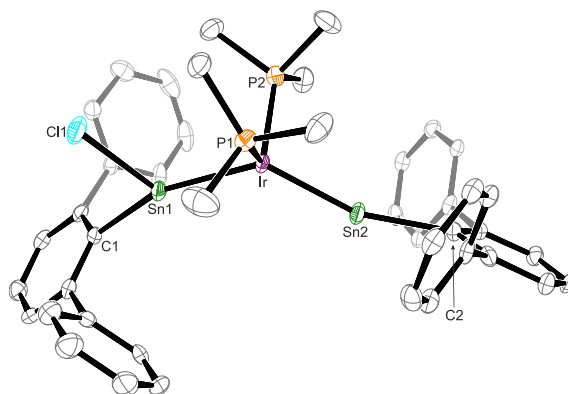
Bei der Untersuchung der metathetischen Umwandlung von Gruppe 9-Tetrylidinen durch Umsetzung mit Organotetrel(II)chloriden wurde beobachtet, dass die Umsetzung des Iridiumstannylidins **4** mit einem Überschuss an  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  zu einer Spezies führt, in der zwei Zinnatome an das Iridiumzentrum koordiniert sind (vgl. Kapitel 4.2.9). Aufgrund der nicht-stöchiometrischen Umsetzung konnte diese Verbindung jedoch nicht isoliert werden. Um diese Verbindung auf einem anderen Weg darzustellen, wird das Iridiumdistannylidin **26b** in Lösung mit einer äquimolaren Menge an  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$  umgesetzt. Bereits nach fünf Minuten ist dabei ein Farbwechsel der zuvor dunkelbraunen Lösung hin zu einem intensiven Rot zu beobachten. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt eine vollständige und selektive Umsetzung. Im  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das bereits in Kapitel 4.2.9 beschriebene Signal bei  $-32.7$  ppm zu beobachten, welches Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von  $292.0$  Hz aufweist. Das Integralverhältnis zwischen den Satelliten und dem Hauptsignal deutet aufgrund des 14:72:14-Verhältnisses auf die Kopplung der Phosphorkerne zu zwei Zinnkernen hin. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung können aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung bei  $-38$  °C rote Kristalle von  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**) isoliert werden, die mittels Röntgendiffraktometrie analysiert werden können.



**Schema 34.** Reaktion des Iridiumdistannylidins **26b** mit  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$  zu dem Produkt  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**).

Das Distannylidin **26b** kann mittels  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$  chloriert werden, wobei  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{BArF}_4]$  als Nebenprodukt und Verbindung **29** als neutrales Produkt erhalten werden. Aufgrund des ionischen Charakters des Nebenprodukts kann Verbindung **29** ohne weitere Probleme mit *n*-Pentan extrahiert

werden, wobei  $[N(n\text{-Bu})_4][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  zurückbleibt oder abfiltriert werden kann. In der Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**) ist zu erkennen, dass das Iridiumatom im Festkörper zwei voneinander unterscheidbare Zinn-Liganden trägt (Abbildung 39). Das Chlorid, welches mittels  $[N(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$  in das Molekül eingeführt wurde, ist in der Molekülstruktur im Festkörper eindeutig an einem der beiden Zinnatome lokalisiert (Sn1 in Abbildung 39). Dieses Zinnatom bindet mit einer Doppelbindung als Aryl-Chlorido-Stannylen an das Iridiumatom. Diese Interpretation wird von den Strukturparametern der Molekülstruktur gestützt. Die Iridium-Zinn-Bindungslänge liegt mit 2.4827(4) Å deutlich über der Bindungslänge des Iridiumstannylidins **4** (2.3909(3) Å) und des Iridiumdistannylidins **26a** (2.4031(2), 2.40742(19) Å), ist aber kürzer als Iridium-Zinn-Einfachbindungen (2.5167(3)–2.709(4) Å, *vide supra*) und vergleichbar mit den bereits diskutierten Bindungslängen der Iridiumstannylene **12** (2.4816(3) Å) und **23** (2.47253(15) Å).<sup>[3, 5, 258]</sup> Die nahezu planare Koordination an dem Zinnatom (Winkelsumme: 359.9°) ist ein weiteres Indiz für die Stannylen-Koordination an dem Iridium. Das andere Zinnatom (Sn2 in Abbildung 39) koordiniert als monovalenter Stannylidin-Ligand an das Iridiumzentrum. Der Bindungswinkel der C2-Sn2-Ir-Einheit (160.49(13)°) ist kleiner als die vergleichbaren Winkel in  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** (177.79(10)°) und dem Iridiumdistannylidin **26a** (175.55(7), 176.88(7)°). Dieses Fragment kann mit dem Stannavinylation von *Auer* verglichen werden. In  $[\text{TbbSn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3]^+$  kann ein C-Sn-Ir-Bindungswinkel von 159.24(13)° beobachtet werden.<sup>[3, 5]</sup> Auch die Iridium-Zinn-Bindungslänge in dem Kation (2.4135(5) Å) kann gut mit der zwischen dem Iridiumatom und dem monovalenten Zinn-Fragment in Verbindung **29** verglichen werden (2.4170(4) Å).<sup>[3, 5]</sup> Die Übereinstimmung dieser strukturellen Parameter deutet möglicherweise auf eine ähnliche Bindungsordnung hin. Um die Bindungsordnung zu bestätigen, kann die elektronische Situation der trinuklearen Sn-Ir-Sn-Einheit ergänzend mittels quantenmechanischer Rechnungen analysiert werden. Sowohl in den Molekülorbitalen als auch in der NBO-Analyse werden bindende Wechselwirkungen gefunden, die für die Ir-Sn2-Einheit (die Bindung zu dem  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]$ -Fragment) eine Bindungsordnung von 2.5 nahelegen. Diese setzt sich aus einer 2c2e-σ-Bindung, einer 2c2e-π-Bindung sowie dem Beitrag einer über die gesamte Sn-Ir-Sn-Einheit delokalisierten *out-of-plane* 3c2e-π-Bindung zusammen. Letztere ist dabei qualitativ gut mit dem HOMO des Iridiumdistannylidins **26a** vergleichbar (vgl. Abbildung 29, oben). Aufgrund der erhöhten Bindungsordnung wird das Ir-Sn2-Fragment als Iridiumstannylidin-Fragment formuliert. Dementsprechend kann das Produkt  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**) als ein Iridium-Stannylen-Stannylidin interpretiert werden. Als dieses ist Verbindung **29** nach bestem Wissen des Autors das erste Beispiel für ein schweres Übergangsmetall-Tetrylen-Tetrylidin. Die Winkel und Bindungslängen in Verbindung **29** unterscheiden sich deutlich von denen des Iridiumdistannylens  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})_2(\text{SnAr}^+)_2$ , welches jüngst von der Gruppe um *Tilley* publiziert wurde. Wenngleich auch in diesem Molekül zwei niedervalente Zinnatome vorliegen, deuten die Bindungslängen zwischen dem Iridium- und den Zinnatomen (2.6107(5), 2.6144(5) Å) sowie die Bindungswinkel an den Zinnatomen (112.29(12), 114.39(12)°) eindeutig auf den Distannylene-Charakter des Moleküls hin.<sup>[188]</sup>



**Abbildung 39.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle liegen zwei kristallografisch unabhängige Moleküleinheiten vor, von denen nur eine dargestellt ist. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und cokristallisierter Diethylether sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Sn1 2.4827(4), Ir-Sn2 2.4170(4), Sn1-C1 2.169(5), Sn2-C2 2.191(5), Ir-P1 2.2330(14), Ir-P2 2.2465(15), Sn1-Cl1 2.4604(13), C1-Sn1-Ir 155.89(12), C2-Sn2-Ir 160.49(13), C1-Sn1-Cl1 90.39(13), Ir-Sn1-Cl1 113.61(4), P1-Ir-Sn1 104.30(4), P2-Ir-Sn1 97.44(4), P1-Ir-Sn2 103.95(4), P2-Ir-Sn2 110.16(4).

Die Molekülstruktur von Verbindung **29** im Festkörper zeigt eindeutig zwei voneinander unterscheidbare Tetrel-Liganden an dem Iridiumatom, was auch die Terphenylliganden unterscheidbar macht. Überraschenderweise lassen sich die Liganden in den NMR-Spektren von Verbindung **29** in Lösung nicht voneinander unterscheiden. Insgesamt wird in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein für den Terphenylliganden charakteristischer Signalsatz gefunden (drei Dubletts und zwei Septetts für die *iso*-Propylgruppen sowie drei Signale für die aromatischen Protonen). Dasselbe gilt analog auch für das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Diese Beobachtungen deuten auf eine Dynamik in Lösung hin, durch die das Chlorid zwischen den beiden Zinnatomen migrieren kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Dynamik nicht weiterführend untersucht. Durch das Kühlen der Probe könnte diese Dynamik ausgefroren werden, sodass die beiden Terphenylliganden voneinander unterscheidbar sind. Wie bereits bei der Reaktionskontrolle festgestellt, zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz mit Zinnsatelliten bei einer chemischen Verschiebung von  $-32.7$  ppm ( $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 292.0$  Hz). Obwohl die Zinnsatelliten eine Kopplung zwischen den Phosphor- und Zinnkernen bestätigen, kann in dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal gefunden werden.

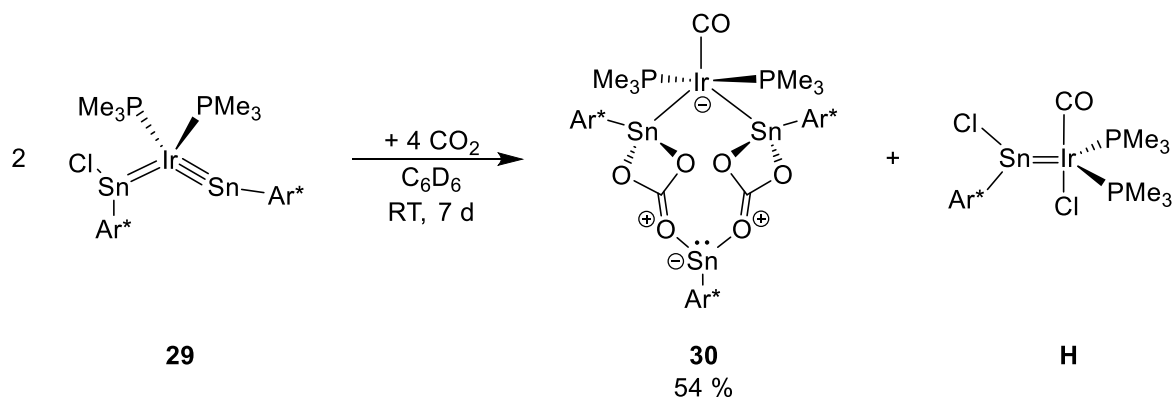
Die schnelle Reaktion des Iridiumdistannylidins **26b** mit  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$  unter Erhalt der beiden Iridium-Zinn-Bindungen zeigt, dass der Iridiumkomplex bereitwillig mit Nukleophilen reagiert. Aufbauend auf dieser Beobachtung wird die Reaktivität des Distannylidins **26** gegenüber weiteren Nukleophilen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in dem übernächsten Kapitel (Kapitel 4.3.6) diskutiert. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Reaktion des neutralen Iridium-Stannylen-Stannylidins **29** mit Kohlenstoffdioxid.

### 4.3.5 Reaktion des Iridium-Stannyliden-Stannylidins mit Kohlenstoffdioxid

Bei der Reaktivitätsuntersuchung an den Iridiumtetrylidinen  $[\text{Ir} \equiv \text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir} \equiv \text{Sn}]$  **4** wurde beobachtet, dass diese jeweils mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid reagieren, wobei ein Tetrel-gebundener Carbonat-Ligand sowie ein Iridium-koordinierter Kohlenstoffmonoxid-Ligand erhalten werden (vgl. Kapitel 4.2.1). In der Reaktion des Zinnanalogons **4** mit  $\text{CO}_2$  konnte dabei das Intermediat der Reaktion, das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition, isoliert und charakterisiert werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Iridiumdistannylidin **26b** eine signifikant andere Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid zeigt. Dieses reagiert ebenfalls mit zwei Äquivalenten  $\text{CO}_2$  zu Komplex **27b**, in dem die beiden Kohlenstoffdioxid-Moleküle jeweils im Motiv eines  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}$ - $\text{CO}_2$ -Liganden über die gesamte Sn-Ir-Sn-Einheit verbrückt vorliegen. Inspiriert von diesen Ergebnissen wurde auch die Reaktivität des Iridium-Stannyliden-Stannylidins **29** gegenüber Kohlenstoffdioxid untersucht.

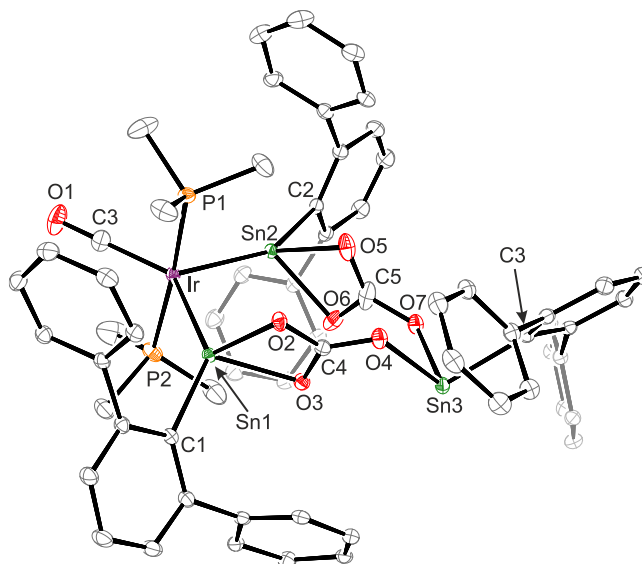
Dazu wird das Iridium-Stannyliden-Stannylidin **29** in Benzol- $d_6$  gelöst und die Argonatmosphäre über der Lösung durch Kohlenstoffdioxid ersetzt. Weder die Farbe der Reaktionslösung noch die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle direkt nach der Begasung lassen eine Reaktion erkennen. Die Probe wird für einige Tage bei Raumtemperatur gelagert und gelegentlich geschüttelt, sodass die Lösung stets mit  $\text{CO}_2$  gesättigt ist. Nach zwei Tagen ist in den NMR-Spektren eine Reaktion zu erkennen, die jedoch nicht vollständig ist und auch nicht weiter voranschreitet. Deshalb wird die Probe erneut mit Kohlenstoffdioxid begast, wodurch weiterer Reaktionsumsatz erreicht werden kann. Nach insgesamt sieben Tagen bei Raumtemperatur, in denen die Probe insgesamt dreimal mit  $\text{CO}_2$  begast wurde, ist die Reaktionsmischung dunkelviolett und die NMR-Spektren der Reaktionskontrolle zeigen eine vollständige Umsetzung. Allerdings deuten die NMR-Spektren darauf hin, dass in der Reaktion zwei Produkte entstanden sind. So werden in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale gefunden, die ein Integralverhältnis von 1:1 aufweisen. Das Signal bei  $-57.2$  ppm ist dabei sehr scharf und weist Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von  $208.0$  Hz auf, während das Signal bei  $15.8$  ppm sehr breit ist und keine Zinnsatelliten zeigt. Überraschenderweise können in dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale gefunden werden. Bei  $366$  ppm und  $143$  ppm wird jeweils ein Singulett beobachtet, während bei einer chemischen Verschiebung von  $62$  ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von  $233$  Hz gefunden werden kann. Aufgrund der übereinstimmenden Kopplungskonstanten kann davon ausgegangen werden, dass die Zinnatome, welche dem Triplett zugeordnet werden können, in derselben Verbindung wie die Phosphorkerne des scharfen Signals vorliegen, sodass diese miteinander koppeln. Aufgrund der Multiplizität der Zinnresonanz kann dabei von zwei Trimethylphosphan-Liganden ausgegangen werden, was für die entsprechend andere Verbindung ebenfalls zwei Phosphan-Liganden nahelegt. Aus einer konzentrierten Benzollösung kann eines der beiden Produkte bei Raumtemperatur durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden. Die blassgrünen Kristalle des Produkts können mittels Röntgendiffraktometrie analysiert werden, wodurch die Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2\{(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O,O'}$ - $\text{O}_2\text{CO})_2\text{SnAr}^*\}$  (**30**) erhalten werden kann (Abbildung 40). Die

Reaktionsgleichung in Schema 35 zeigt sowohl das vollständig charakterisierte Produkt **30** als auch das zweite Produkt **H**, welches auf Basis von charakteristischen Signalen und chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren postuliert wird.



**Schema 35.** Reaktion des Iridium-Stannylen-Stannylidins **29** mit Kohlendioxid zu dem charakterisierten Produkt  $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2\{(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O,O'}\text{-O}_2\text{CO})_2\text{SnAr}^*\}$  (**30**) und dem postulierten Produkt  $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$  (**H**).

Das kristallographisch charakterisierte Produkt **30** und das postulierte Iridiumstannylen **H** sind Produkte einer Reaktion, an der zwei Äquivalente des Iridium-Stannylen-Stannylidins **29** und vier Äquivalente an  $\text{CO}_2$  beteiligt sind. Während die Sn-Ir-Sn-Einheit von einem der trinuklearen Komplexe **29** erhalten bleibt, wird zur Produktbildung von Verbindung **30** ein drittes  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]$ -Fragment benötigt, welches dementsprechend aus dem zweiten Äquivalent von Verbindung **29** stammt. In der oben beschriebenen Reaktion reagieren insgesamt vier Äquivalente Kohlendioxid zu zwei Carbonat-Liganden und zwei Kohlenstoffmonoxid-Molekülen. Die Molekülstruktur von Verbindung **30** zeigt die verbrückende Koordination der beiden Carbonat-Liganden zwischen den Iridium-gebundenen Zinnatomen der noch erhaltenen Sn-Ir-Sn-Einheit sowie dem Zinnatom der dritten  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]$ -Einheit. Eines der beiden Kohlenstoffmonoxid-Moleküle koordiniert an das Iridiumatom in Verbindung **30**, welches durch den Carbonyl-Liganden, die Trimethylphosphan-Liganden und die beiden Zinnatome trigonal bipyramidal koordiniert ist. Das zweite Äquivalent  $\text{CO}$  koordiniert an das Iridiumzentrum der dinuklearen Iridium-Zinn-Einheit in Verbindung **H**. Für diese wird neben den beiden Trimethylphosphan-Liganden auch die Bindung zu den beiden Chloratomen postuliert, die zum Ausgleich der Atom Bilanz der Gesamtreaktion fehlen. Basierend auf den NMR-spektroskopischen Daten wird für Komplex **H** die Form eines Iridiumstannylen postuliert. Grund dafür ist einerseits die stark verbreiterte Phosphorresonanz in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, andererseits das etwas verbreiterte Singulett in dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung dieser Resonanz (366 ppm) stimmt dabei gut mit den Verschiebungen anderer Iridiumstannylene überein, die im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurden (**12**: 585 ppm, **23**: 445 ppm). Die starke Verbreiterung der Phosphorresonanz ist im Einklang mit der hohen Dynamik, die in der Literatur sowie in dieser Arbeit für fünffachkoordinierte Iridiumkerne diskutiert wird.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 40.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2\{(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-O,O'-O}_2\text{CO})_2\text{SnAr}^*\}$  (**30**) in trikliner Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, die *iso*-Propylgruppen der Terphenylliganden und kokristallisiertes Benzol sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-Sn1 2.62254(15), Ir-Sn2 2.61221(17), Ir-P1 2.3382(4), Ir-P2 2.3128(4), Ir-C3 1.8653(17), C3-O1 1.154(2), Sn1-C1 2.2175(14), Sn1-O2 2.1369(10), Sn1-O3 2.1512(10), Sn2-C2 2.1979(14), Sn2-O5 2.1311(11), Sn2-O6 2.1454(11), C4-O2 1.3131(17), C4-O3 1.3000(18), C4-O4 1.2612(18), C5-O5 1.298(2), C5-O6 1.288(2), C5-O7 1.288(3), Sn3-C3 2.2355(14), Sn3-O4 2.2062(11), Sn3-O7 2.091(2), P1-Ir-P2 174.518(14), Ir-C3-O1 178.66(16), C1-Sn1-Ir 138.48(4), O2-Sn1-O3 61.75(4), Sn1-Ir-Sn2 101.223(5), C2-Sn2-Ir 150.31(4), O5-Sn2-O6 61.61(5), O2-C4-O3 114.74(13), O2-C4-O4 121.80(13), O3-C4-O4 123.46(13), O5-C5-O6 115.7(14), O5-C5-O7 131.5(2), O6-C5-O7 112.8(2), O4-Sn3-O7 87.68(9), O4-Sn3-C3 96.27(5), O7-Sn3-C3 96.03(10).

Verbindung **30** weist zwei Carbonat-Liganden auf, die jeweils verbrückend zwischen zwei Zinnatomen vorliegen. Die C-O-Bindungslängen in diesen Carbonat-Einheiten liegen in einem Bereich von 1.2612(18)–1.3131(17) Å und können damit gut mit den Bindungslängen ähnlicher Koordinationsmotive in der Literatur verglichen werden.<sup>[189, 468-470]</sup> In den vier literaturbekannten Zinn-Zinn-verbrückenden Carbonat-Liganden werden Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen von 1.260(11)–1.326(11) Å gefunden.<sup>[189, 468-470]</sup> Die Autoren diskutieren in diesen Carbonat-Liganden zumeist eine teilweise Delokalisation der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung über einen Teil der oder die gesamte Carbonat-Einheit. Analoges kann auch für die  $\text{CO}_3$ -Fragmente in Verbindung **30** diskutiert werden. Die Darstellung von Komplex **30** in Schema 35 ist demnach nur eine von mehreren denkbaren, mesomeren Grenzformeln, mit denen die Carbonat-Einheiten beschrieben werden können. Die Summen der Bindungswinkel an den beiden Carbonat-Kohlenstoffatomen deuten mit jeweils  $360.0^\circ$  auf eine exakt planare Koordination dieser hin. Das Zinnatom, das nicht an das Iridium gebunden ist, sondern von beiden Carbonat-Einheiten koordiniert wird (Sn3, Abbildung 40), zeigt wegen des freien Elektronenpaares eine trigonal pyramidale Koordinationsumgebung, was durch die Winkelsumme von  $254.9^\circ$  verdeutlicht wird. Diese Art der Koordination ist literaturbekannt für dreifachkoordinierte Zinn(II)-Verbindungen und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit bereits beobachtet (vgl. Verbindung **2**, Kapitel 4.1.2). Einige der Carbonat-koordinierten Zinnatome in den oben erwähnten Literaturbeispielen

solcher Koordinationsmotive zeigen ebenso eine trigonal pyramidale Koordinationsumgebung am Zinn.<sup>[189, 468-469]</sup> Die Iridium-Zinn-Bindungslängen in Verbindung **30** (Ir-Sn1/Sn2: 2.62254(15), 2.61221(17) Å) können mit entsprechenden Einfachbindungen verglichen werden, für die in der Literatur ein Bindungslängenbereich von 2.5167(3) bis 2.709(4) Å diskutiert wird (*vide supra*).<sup>[3, 5, 258]</sup>

Die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Kohlenstoffmonoxid unter Ausbildung eines Carbonatliganden ist ein Reaktionsmotiv, welches in der Literatur mehrfach beschrieben wird. Die Gruppe um *Aldridge* beschreibt die Reaktionen der Distannine [Ar<sup>NR<sub>2</sub></sup>Sn]<sub>2</sub> (Ar<sup>NR<sub>2</sub></sup> = 2,6-{R<sub>2</sub>N(H<sub>2</sub>C)}<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R = Et, <sup>*i*</sup>Pr) mit Kohlenstoffdioxid, in denen Produkte mit Zinn-Zinn-verbrückenden Carbonat-Liganden isoliert werden.<sup>[468-469]</sup> Als Intermediate werden in diesen Reaktionen die Bis(stannylen)oxide (Ar<sup>NR<sub>2</sub></sup>Sn)<sub>2</sub>O diskutiert, die mit CO<sub>2</sub> zu den Carbonat-Komplexen (Ar<sup>NR<sub>2</sub></sup>Sn)<sub>2</sub>(μ-OCO<sub>2</sub>) weiterreagieren.<sup>[468-469]</sup> Die zu den intermediär gebildeten Bis(stannylen)oxiden analogen Bis(germylen)oxide konnten von der Gruppe um *Jones* ebenfalls durch Reduktion von Kohlenstoffdioxid an den entsprechenden Digermanen dargestellt werden.<sup>[471-472]</sup> Neben diesen homoleptischen Hauptgruppenverbindungen zeigen auch dinukleare Übergangsmetall-Tetrel-Komplexe derartige Reaktionen. So konnten *Auer* und *Manegold* im Rahmen ihrer Dissertationen zeigen, dass Gruppe 9-Tetrylidine in Redoxreaktionen mit Kohlenstoffdioxid reagieren, in denen Produkte des Typs Ar\*(η<sup>2</sup>-κ<sup>2</sup>-O,O'-OCO<sub>2</sub>)E-M(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Co, E = Sn; M = Rh, E = Ge, Sn) isoliert werden.<sup>[4, 6-7]</sup> Das durch Reduktion von CO<sub>2</sub> gebildete Kohlenstoffmonoxid bindet dabei stets an das Übergangsmetall, während das oxidierte Gruppe 14-Element durch einen Carbonat-Liganden koordiniert wird. Analoge Produkte werden auch in den Reaktionen der Iridiumtetrylidine [Ir≡Ge] **3** und [Ir≡Sn] **4** mit einem Überschuss an Kohlenstoffdioxid charakterisiert (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Gruppe um *Wolf* konnte zeigen, dass zwei Äquivalente des heterotrinnuklearen Eisen-Zinn-Komplexes Fe(SnAr')<sub>2</sub> insgesamt mit vier Äquivalenten Kohlenstoffdioxid zu dem dimeren Komplex {Ar'Sn(μ<sup>2</sup>-η<sup>3</sup>-κ<sup>2</sup>-O-O'-κ-O')Sn(Ar')Fe(CO)}<sub>2</sub> reagieren.<sup>[189]</sup> Die Reaktion selbst sowie das Produkt dieser weisen einige Parallelen zu der in Schema 35 dargestellten Reaktion auf. In beiden Reaktionen reagieren zwei Äquivalente eines heterotrinnuklearen Übergangsmetall-Zinn-Komplexes mit insgesamt vier Äquivalenten Kohlenstoffdioxid. Außerdem werden in beiden Fällen zwei der vier CO<sub>2</sub>-Äquivalente zu Kohlenstoffmonoxid reduziert, welches in den Produkten an die Übergangsmetalle koordiniert, während die verbleibenden Kohlenstoffdioxid-Moleküle als Zinn-koordinierte Carbonat-Liganden in den Produkten wiedergefunden werden. Das verbrückende Koordinations-Motiv dieser Carbonat-Fragmente zwischen zwei Zinnatomen ist dabei in beiden Produkten erkennbar.<sup>[189]</sup> Zum Mechanismus der hier beobachteten Reaktion soll im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der verbrückenden Carbonat-Liganden sind mit 165.7 ppm in dem <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum gut vergleichbar mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen in der Literatur (167.5, 168.2 ppm).<sup>[468-469]</sup> Überraschenderweise zeigen die beiden Trimethylphosphan-Liganden jeweils ein separates Signal in dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, obwohl die Molekülstruktur eine chemische und magnetische Äquivalenz vermuten lässt. In dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-

Spektrum wird auf den ersten Blick nur *ein* Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-57.2$  ppm gefunden. Durch Analyse des Spinsystems zeigt sich jedoch, dass es sich bei diesem Signal um zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von  $-57.3$  ppm und  $-52.0$  ppm handelt ( $^2J_{P-P} = 197.7$  Hz), die jeweils Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante von  $208.0$  Hz aufweisen. Diese Dubletts können dem A- und dem B-Teil eines stark gekoppelten AB-Spinsystems zugeordnet werden, weshalb die beiden Signale bei erster Betrachtung als ein einziges Signal erscheinen. In dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **30** werden zwei Signale gefunden. Bei  $62$  ppm kann ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von  $233$  Hz gefunden werden, welches den Iridium-gebundenen Zinnatomen (Sn1 und Sn2, vgl. Abbildung 40) zugeordnet werden kann, während das dreifachkoordinierte Zinnatom (Sn3) ein Singulett bei  $143$  ppm verursacht. Die Tieffeldverschiebung des Singuletts im Vergleich zu dem Triplett liegt dabei in der niedrigeren Koordinationszahl des entsprechenden Zinnatoms begründet.

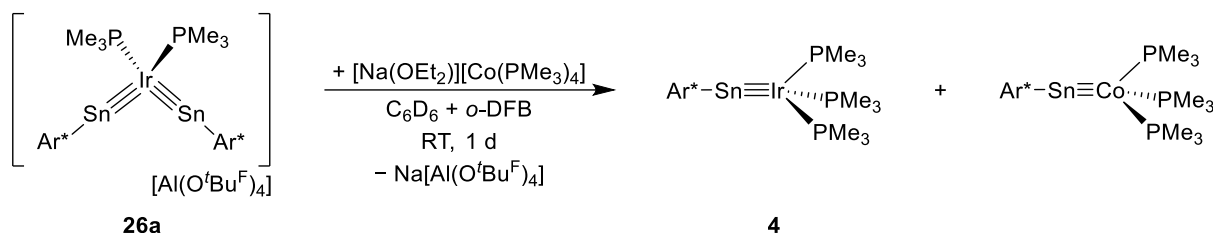
Sowohl die verbrückenden Carbonat-Liganden als auch der terminale Carbonyl-Ligand in Verbindung **30** können mit Hilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Für letzteren wird eine intensive Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von  $1938\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese ist gut mit den Wellenzahlen vergleichbar, die in dieser Arbeit für die Iridium-gebundenen Kohlenstoffmonoxid-Liganden in den Verbindungen **7** und **9** ( $1919$  bzw.  $1913\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden werden. Auch der Eisen-gebundenen Carbonyl-Ligand des von *Wolf* charakterisierten Komplexes zeigt mit  $1909\text{ cm}^{-1}$  eine ähnliche Wellenzahl.<sup>[189]</sup> Die Absorptionsbande der Zinn-Zinn-verbrückenden Carbonat-Liganden liegt mit einer Wellenzahl von  $1542\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls im Bereich literaturbekannter, vergleichbarer Koordinationsmotive (bspw.  $1420, 1480\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[189, 470]</sup>

### 4.3.6 Reaktionen des Iridiumdistannylidins mit Nukleophilen

Die Reaktion des Iridiumdistannylidins **26b** mit  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$ , welche in Kapitel 4.3.4 näher beschrieben wurden, zeigt, dass das Distannylidin bereitwillig mit Nukleophilen reagiert. Außerdem zeigen die Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid und Trimethylsilyl-Azid, dass das Distannylidin **26** basierend auf der „Zinn-Zinn-Tasche“ eine interessante Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen aufweist. Um diese beiden Ansätze zu vereinen und möglicherweise heteromultinukleare Übergangsmetall-Tetrel-Komplexe darzustellen, wurde die Reaktivität des Distannylidins gegenüber anionischen Übergangsmetallfragmenten untersucht. Dabei wurde die Insertion eines Übergangsmetall-Nukleophils in die „Zinn-Zinn-Tasche“ erwartet, was zu einem zentralen Vierring bestehend aus zwei Übergangsmetallen und zwei Zinnatomen führen würde.

In der Umsetzung mit dem Cobaltkomplex  $[\text{Na}(\text{OEt}_2)][\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$  wird dabei eine selektive Reaktion beobachtet. Wird eine Lösung des Distannylidins **26a** mit einer Lösung des Cobalt-Nukleophils umgesetzt, ist optisch zunächst keine Farbänderung zu beobachten. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt jedoch direkt nach der Umsetzung das Einsetzen einer Reaktion, die nach einem Tag bei Raumtemperatur vollständig ist. Anstelle der Bildung eines zentralen Vierrings können die Produkte der Reaktion bereits anhand des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums als das

Iridiumstannylidin **4** (−34.9 ppm) sowie das von *Auer* bereits charakterisierte Cobaltstannylidin  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  (14.9 ppm) identifiziert werden (Schema 36).<sup>[4]</sup>

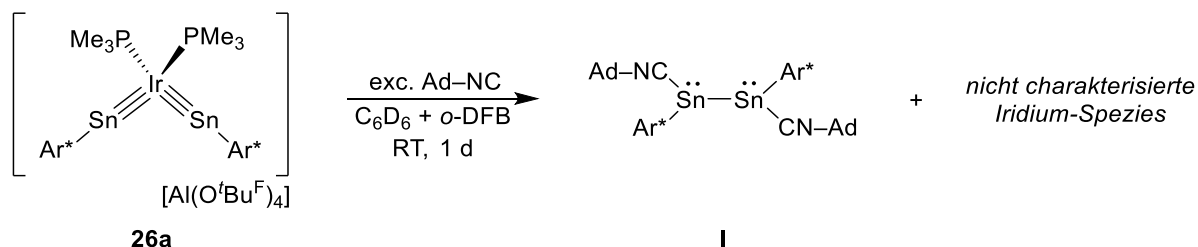


**Schema 36.** Reaktion des Iridiumstannylidins **26a** mit  $[\text{Na}(\text{OEt}_2)][\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$  zu dem Iridiumstannylidin **4** und dem von *Auer* charakterisierten Cobaltstannylidin.<sup>[4]</sup>

Des Weiteren kann auch bei der Umsetzung des Iridiumdistannylidins **26a** mit Adamantyl-Isonitril eine selektive Reaktion beobachtet werden. Zur Untersuchung dieser Reaktion wird eine Lösung von Verbindung **26a** zunächst mit zwei Äquivalenten des Isonitrils versetzt. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Bildung des Distannins  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$  sowie die Bildung einer neuen Phosphor-haltigen Verbindung. Das Distannin kann dabei anhand zweier charakteristischer Signale in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zweifelsfrei identifiziert werden: Ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 8.65 ppm sowie ein Triplett bei einer Verschiebung von 3.95 ppm.<sup>[249]</sup> Die Reaktion, die zu der Bildung des Distannins führt, kann als eine Ligand-induzierte oxidative Eliminierung an dem Iridiumdistannylidin **26a** interpretiert werden. Durch Koordination der Isonitril-Liganden an das Iridiumzentrum dissoziieren die  $[\text{Ar}^*\text{Sn}]$ -Fragmente unter Ausbildung des Distannins  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$ . Im Zuge dieser Reaktion wird das Iridiumatom zweifach oxidiert, während die Zinnatome jeweils einfach reduziert werden, sodass nach dieser Reaktion alle Metalle in der Oxidationsstufe +I vorliegen. Von einer vergleichbaren Eliminierungsreaktion berichteten *Filippou et al.* bei intermediär gebildeten Wolframdicarbinen.<sup>[182-184]</sup> Diese zeigen in Gegenwart von Ethyl-Isonitril die Dissoziation von zwei Carbin-Liganden unter Ausbildung von  $(\eta^2\text{-Carbin})$ -Wolframkomplexen.<sup>[182-184]</sup>

Wird das Distannylidin **26a** nur mit zwei Äquivalenten des Adamantyl-Isonitrils umgesetzt, ist in den NMR-Spektren der Reaktionskontrolle nach einigen Stunden keine vollständige Reaktion zu beobachten. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wird die Reaktionslösung infolgedessen mit vier weiteren Äquivalenten des Isonitrils umgesetzt. Nach insgesamt einem Tag kann in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle kein Distannylidin **26a** mehr gefunden werden. Überraschenderweise ist aber auch das Distannin  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$  nicht mehr zu erkennen. In dem  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von −212 ppm gefunden werden. Diese chemische Verschiebung stimmt exakt mit der des Isonitril-kordinierten Distannins  $[\text{Ar}^*(\text{Ad-NC})\text{Sn}]_2$  (**I**) überein, welches von *Aicher* aus der Gruppe von *Wesemann* einige Jahre zuvor charakterisiert werden konnte.<sup>[473]</sup> Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum passen ebenfalls zu den von *Aicher* berichteten chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten. Die

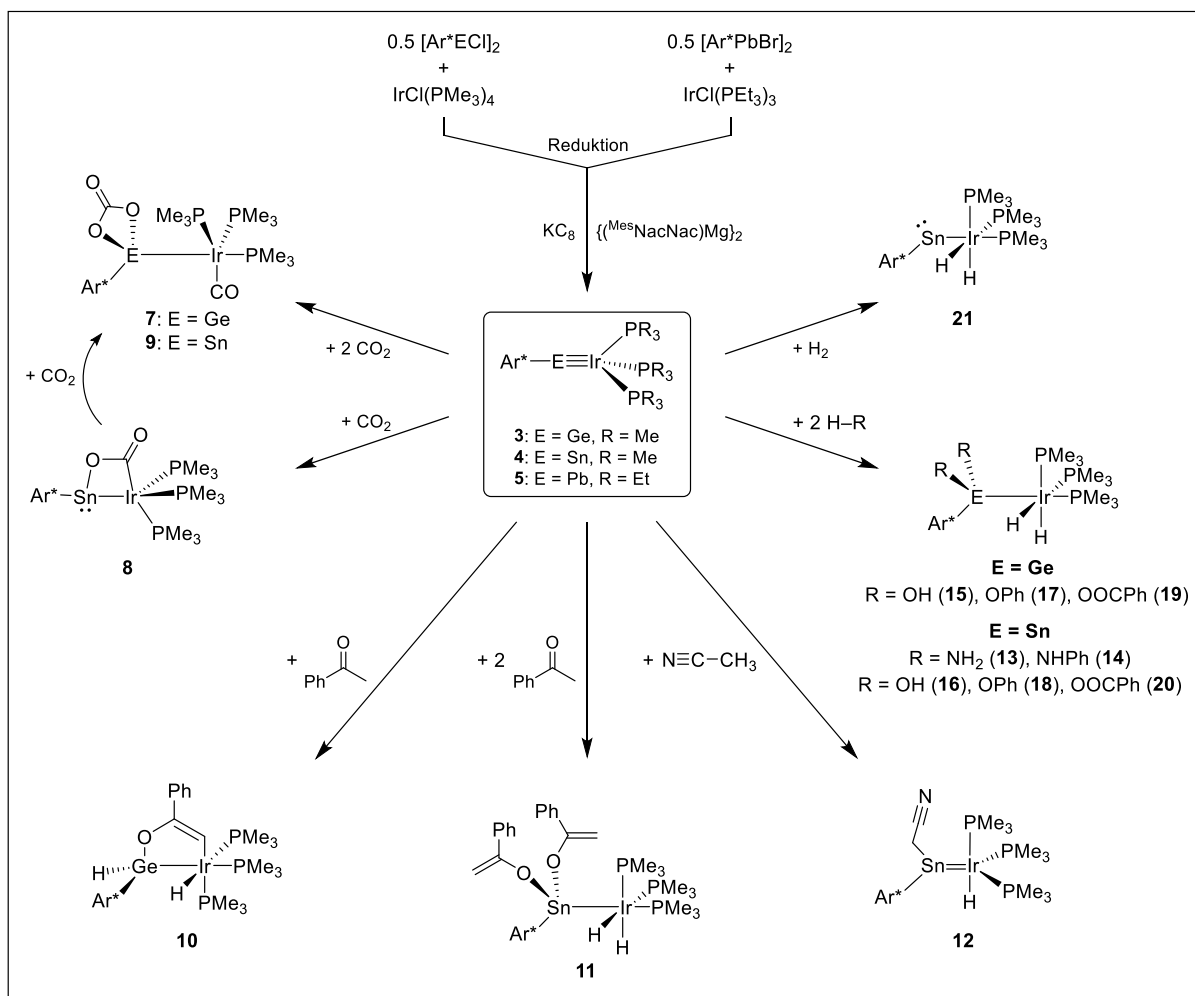
Iridium-Spezies, die durch die oxidative Eliminierung in Gegenwart des Adamantyl-Isonitrils gebildet wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert werden. Trotz mehrfacher Kristallisationsversuche konnten keine für die Röntgendiffraktometrie geeigneten Kristalle erhalten werden.



**Schema 37.** Reaktion des Iridiumdistannylidins **26a** mit Adamantyl-Isonitril zu dem Isonitril-koordinierten Distannin  $[\text{Ar}^*(\text{Ad-NC})\text{Sn}]_2$  (**I**).

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von zuvor nicht bekannten Iridiumtetrylidinen sowie der Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen und verschiedenen (Übergangs-)Metallverbindungen. Außerdem werden unterschiedliche Ansätze zur Synthese von heterotrinuklearen Iridium-Tetrel-Komplexen untersucht, wodurch die Synthese eines Iridiumdistannylidins gelingt.



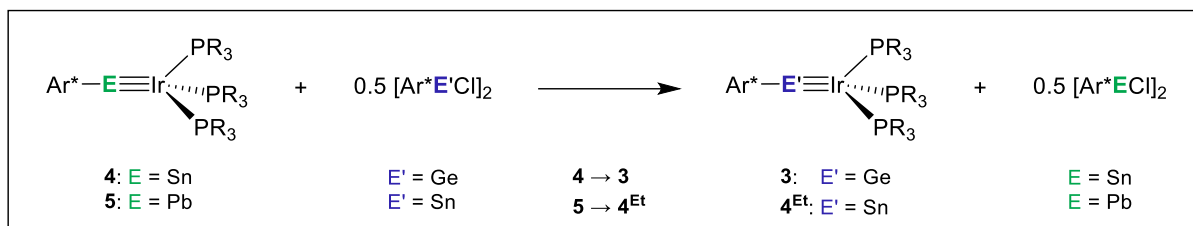
**Schema 38.** Synthese der Iridiumtetrylidine [Ir≡Ge] **3**, [Ir≡Sn] **4** und [Ir≡Pb] **5**, sowie ein Überblick über deren Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Iridiumtetrylidine **3**, **4** und **5** sowie das Cobaltgermylidin **6** basierend auf einem zuvor in der Literatur unbekannten Syntheseansatz dargestellt und vollständig charakterisiert (Schema 38). Die zugrunde liegende Strategie zur Synthese dieser Übergangsmetalltetrylidine beruhte dabei auf dem Einsatz der Organotetrel(II)halogenide [Ar\*EX]<sub>2</sub> (E = Ge, Sn, X = Cl; E = Pb, X = Br) sowie der Übergangsmetall-Präkursor IrCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (E = Ge, Sn), IrCl(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (E = Pb) und Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (E = Ge), die durch *in situ*-Reduktion mittels Kaliumgraphit

(E = Ge, Sn) bzw.  $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2$  (E = Pb) zu den Gruppe 9-Tetrylidinen **3–6** umgesetzt werden konnten. Um ein besseres Verständnis der Übergangsmetall-Tetrel-Bindung zu erlangen, wurden diese mittels quantenmechanischer Rechnungen untersucht und der Dreifachbindungs-Charakter dabei bestätigt. Die Iridiumtetrylidine  $[\text{Ir}=\text{Ge}]$  **3** und  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** konnten unter Anwendung dieses Syntheseansatzes in hohen kristallinen Ausbeuten und guten Reinheiten dargestellt werden, wodurch eine umfangreiche Reaktivitätsuntersuchung ermöglicht wurde (Schema 38).

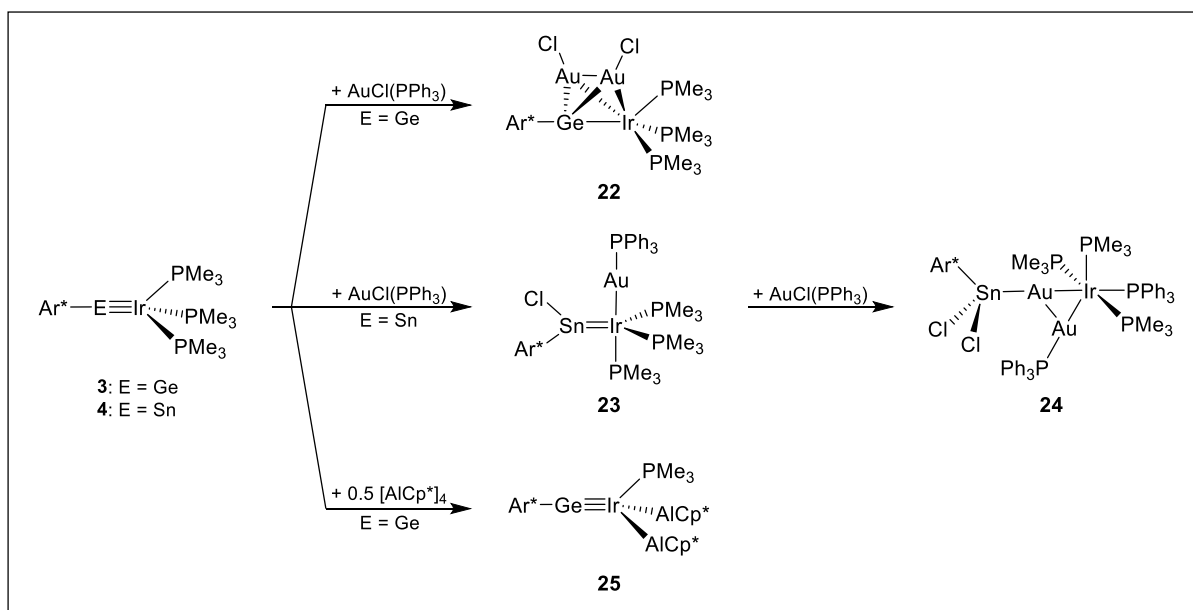
In den Umsetzungen der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit Kohlenstoffdioxid konnte jeweils eine Redoxreaktion mit zwei Äquivalenten  $\text{CO}_2$  zu den Produkten **7** und **9** beobachtet werden. Diese zeichnen sich durch ein an das Gruppe 14-Element gebundenes Carbonat-Fragment und einen Iridium-koordinierten Kohlenstoffmonoxid-Liganden aus. Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen konnte in der Reaktion des Zinnanalogons die Zwischenstufe dieser Reaktion isoliert werden. Verbindung **8** kann dabei als das Produkt einer  $[2+2]$ -Cycloaddition einer C=O-Doppelbindung des Kohlenstoffdioxids mit der Dreifachbindung des Iridiumstannylidins **4** verstanden werden. Eine vergleichbare Reaktion konnte mit den C=O-Doppelbindungen von Acetophenon nicht beobachtet werden. Stattdessen zeigten die Tetrylidine **3** und **4** jeweils eine Reaktion mit der enolisierten Form des Acetophenons. Durch Aktivierung einer O–H-Bindung, gefolgt von einer oxidativen Addition einer C–H-Bindung an das Iridium, reagierte das Iridiumgermylidin **3** mit Acetophenon zu Verbindung **10**. Das Iridiumstannylidin **4** hingegen reagierte in einer zweifachen O–H-Bindungsaddition mit zwei Äquivalenten Acetophenon zu dem Dihydridokomplex **11**. Die unterschiedlichen Reaktionsprodukte können möglicherweise durch die mit der Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements abnehmende Stärke der Tetrel-Wasserstoff-Bindung erklärt werden. Aufgrund der starken Germanium-Wasserstoff-Bindung eröffnet sich dabei für das Iridiumgermylidin **3** ein alternativer Reaktionspfad, der zu dem Fünfring in Verbindung **10** führt, während bei dem Stannylidin **4** eine zweite Addition von Acetophenon beobachtet wird. Ein weiterer Unterschied in der Reaktivität der Tetrylidine **3** und **4** konnte auch in der Reaktion mit Acetonitril beobachtet werden. Während das Germylidin **3** mit diesem keine Reaktion zeigte, konnte in der Reaktion des Iridiumstannylidins **4** mit Acetonitril das Iridiumstannyliden **12** als das Produkt einer einfachen C–H-Bindungsaddition isoliert werden. Ein vergleichbares Bild ergab sich auch bei den Reaktionen mit Ammoniak und Anilin. Auch hier wurde keine Reaktion des Germylidins **3** beobachtet, während  $[\text{Ir}=\text{Sn}]$  **4** mit beiden Aminen jeweils in einer zweifachen N–H-Bindungsaktivierung zu den Produkten **13** und **14** reagierte. Diese Unterschiede in der Reaktivität stimmen mit dem mittels DFT-Rechnungen bestimmten Trend der Bindungsdissoziationsenergien der Iridiumtetrylidine **3–5** überein, welcher eine Abnahme der Bindungsstärke mit zunehmender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements nahelegt. In den Reaktionen mit Wasser, Phenol und Benzoesäure zeigten beide Iridiumtetrylidine **3** und **4** jeweils eine zweifache O–H-Bindungsaktivierung, sodass hier die Dihydridospezies **15–20** isoliert und charakterisiert werden konnten. Das Stannylidin **4** reagierte mit molekularem Wasserstoff zu dem Dihydrido-iridostannyliden **21**, während bei dem Germylidin **3** auch hier keine Reaktion zu beobachten war (Schema 38). Die Reaktion mit einem zweiten

Äquivalent Wasserstoff konnte für Verbindung **21** nicht beobachtet werden. Durch Transferhydrierung konnte das Dihydrid **21** auch in der Umsetzung des Iridiumstannylidins **4** mit dem Zinn(II)hydrid  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  isoliert werden.



**Schema 39.** Metathetische Austauschreaktionen, in denen das Iridiumstannylidin **4** und -plumbylidin **5** durch Umsetzung mit den Organoelement(II)halogeniden  $[\text{Ar}^*\text{ECl}]_2$  (E = Ge, Sn) des jeweils leichteren Gruppe 14-Elements in das entsprechend leichtere Iridiumtetrylidin **3** (R = Me) bzw. **4<sup>Et</sup>** (R = Et) umgewandelt werden können.

In einer in der Literatur bis dahin unbekannten Metathesereaktion reagierte das Iridiumplumbylidin **5** mit dem Organozinn(II)chlorid  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  über einen Zeitraum von 16 Tagen zu dem entsprechenden Iridiumstannylidin **4<sup>Et</sup>**. Analog dazu konnte auch das Stannylidin **4** durch Zugabe des Germylens  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  in das leichtere Germylidin **3** überführt werden, wenngleich die Reaktionsdauer hier mit 4,5 Stunden deutlich kürzer war als bei der Reaktion der höheren Homologen (Schema 39). Der Reaktionsverlauf wurde in beiden Metathesereaktionen mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Analoge Metathesereaktionen wurden auch für die Cobalttetrylidine beobachtet. Ein Cobaltplumbylidin wurde durch Zugabe des Stannylens  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  in das Cobaltstannylidin überführt und anschließend *in situ* mit dem Organogermanium(II)chlorid  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  umgesetzt, wonach eine erneute Metathesereaktion hin zum Cobaltgermylidin **6** beobachtet werden konnte.

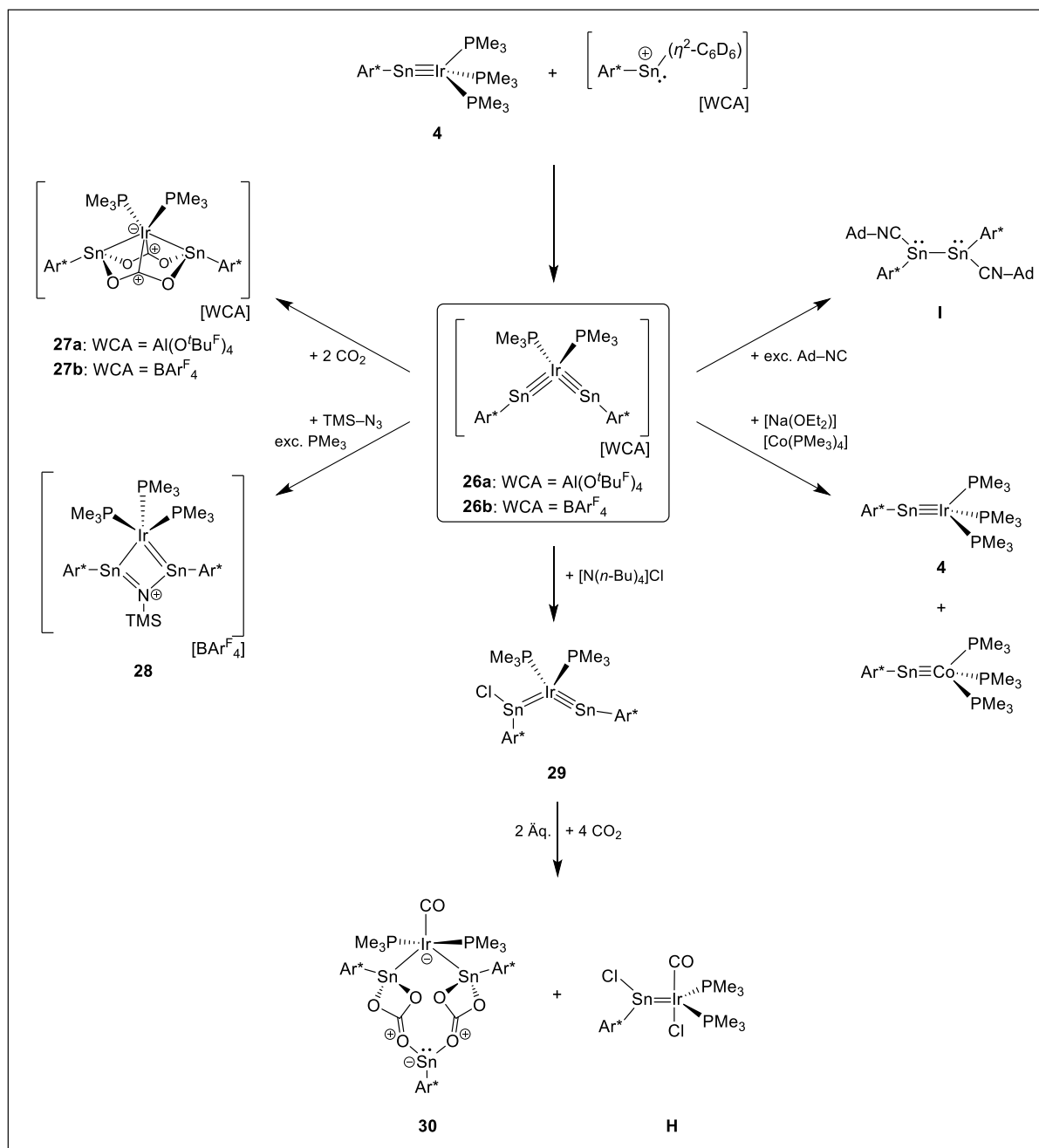


**Schema 40.** Reaktionen der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  und  $[\text{AlCp}^*]_4$ .

In den Umsetzungen der Iridiumtetrylidine **3** und **4** mit  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  wurden unterschiedliche Produkte isoliert und charakterisiert. Das Germylidin **3** reagierte mit zwei Äquivalenten des Gold(I)-Elektrophils zu Verbindung **22**, welche als zweifacher  $\pi$ -Komplex eines  $\text{AuCl}$ -Fragments an die Iridium-Germanium-Dreifachbindung interpretiert werden kann. Das Stannylidin **4** reagierte sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten  $\text{AuCl(PPh}_3\text{)}$  selektiv, wobei die Produkte **23** und **24** isoliert werden konnten. Auffällig ist, dass die Reaktion mit zwei Äquivalenten des Elektrophils im Fall des Stannylidins **4** zu einem Bruch der Iridium-Zinn-Bindung führt, während die Iridium-Germanium-Bindung in Verbindung **22** erhalten bleibt. Mit  $[\text{AlCp}^*]_4$  kann statt einer Cycloaddition mit der Dreifachbindung eine Ligandenaustausch-Reaktion an dem Germylidin **3** beobachtet werden. Im Produkt **25** sind zwei der drei Trimethylphosphan-Liganden durch  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten substituiert (Schema 40).

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese des Iridiumdistannylidins **26** und mit der Reaktivitätsuntersuchung dieses neuartigen Bindungsmodus (Schema 41). Das Iridiumdistannylidin **26a/26b** konnte durch nukleophile Substitution an dem Iridiumstannylidin **4** mit dem donorstabilisierten Stannylidiniumion  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{WCA}]$  dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Dieses ist der erste Vertreter der Gruppe der Übergangsmetalltetrylidine und erweitert damit die Chemie von Übergangsmetall-Tetrel-Verbindungen und deren Bindungsmodi. Das Iridiumdistannylidin **26a/26b** zeichnet sich durch zwei nahezu lineare C-Sn-Ir-Einheiten und kurze Iridium-Zinn-Bindungen aus. Quantenmechanische Rechnungen legen für beide Ir-Sn-Bindungen eine Bindungsordnung von drei nahe. In der Umsetzung des Distannylidins **26a/26b** mit Kohlenstoffdioxid wurde das zweifache Koordinationsprodukt **27a/27b** isoliert und charakterisiert. Die Koordination der beiden  $\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O}'\text{-CO}_2$ -Liganden ist dabei ein bekanntes, aber seltenes Koordinationsmotiv in der metallorganischen Chemie heterotrinuklearer Komplexe. Außerdem reagierte das Iridiumdistannylidin **26b** mit Trimethylsilyl-Azid in Gegenwart eines Überschusses an Trimethylphosphan zu dem Imido-verbrückten Produkt **28**, dessen zentraler Vierring nahezu planar ist. Durch Übertragung eines Chlorids auf das Iridiumdistannylidin **26a/26b** konnte das Iridium-Stannylen-Stannylidin **29** synthetisiert werden, welches der erste Vertreter der Gruppe der Übergangsmetall-Tetrylen-Tetrylidine ist. Auch dieses zeigte in der Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid eine selektive Reaktion zu Verbindung **30**. Das Iridiumstannylen **H** wird basierend auf charakteristischen NMR-Signalen als zweites Produkt dieser Reaktion postuliert. In dieser Redoxreaktion reagieren insgesamt vier Äquivalente  $\text{CO}_2$  mit zwei Äquivalenten des Iridium-Stannylen-Stannylidins **29**. Des Weiteren konnte auch eine selektive Reaktion zwischen dem Iridiumdistannylidin **26** und dem Cobalt-Nukleophil  $[\text{Co(PMe}_3\text{)}_4]^+$  beobachtet werden, als deren Produkte das Iridiumstannylidin **4** sowie das von *Auer* charakterisierte Cobaltstannylidin identifiziert werden konnten.<sup>[4]</sup> Abschließend konnte gezeigt werden, dass das Iridiumdistannylidin **26** in Gegenwart eines Überschusses an Adamantyl-Isonitril in einer oxidativen Eliminierungsreaktion zu einer im Rahmen dieser Arbeit nicht identifizierten Iridium-Spezies sowie

dem Distannin  $\text{Ar}^*\text{SnSnAr}^*$  reagiert, welches mit weiterem Adamantyl-Isonitril zu dem von *Aicher* beschriebenen Isonitril-koodinierten Distannin  $[\text{Ar}^*(\text{Ad-NC})\text{Sn}]_2$  (**I**) weiterreagiert.<sup>[473]</sup>



**Schema 41.** Synthese des Iridiumdistannylidins **26** und ein Überblick über die untersuchte Reaktivität.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen die vielseitige Reaktivität von Gruppe 9-Tetrylidinen sowie den Einfluss des Gruppe 14-Elements und der Übergangsmetalle auf das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen. Die Änderung des Reaktionsverhaltens wurde dabei insbesondere an den Iridiumtetrylidinen des Germaniums und des Zinns verdeutlicht: Während das Stannylidin **4** mit einer Vielzahl kleiner Moleküle, darunter Acetophenon, Acetonitril, Ammoniak, Wasser und molekularem Wasserstoff, reagiert, zeigt das Iridiumgermylidin **3** nur mit manchen dieser

Substrate eine Reaktion. Dieser Trend korreliert mit der mittels DFT-Rechnungen bestimmten Abnahme der Bindungsdissoziationsenergien mit zunehmender Ordnungszahl des Gruppe 14-Elements. Dementsprechend ist sowohl die Wahl des Tetrelements als auch des Übergangsmetalls wichtig, was prinzipiell eine gezielte Steuerung des Reaktionsverhaltens dieser Verbindungen ermöglicht. Unter diesem Gesichtspunkt ist es von hohem Interesse, die Reaktivität der anderen Gruppe 9-Tetrylidine, insbesondere der Cobalttetrylidine und Gruppe 9-Plumbylidine, in weiterführenden Studien zu untersuchen. Darüber hinaus erweitert die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung des ersten Übergangsmetallditetrylidins **26** das Spektrum heteromultinuklearer Übergangsmetall-Tetrel-Komplexe. Die hier vorgestellten Reaktivitätsstudien bilden eine Grundlage für weiterführende Studien an multinuklearen (Übergangs-)Metallkomplexen und deren Reaktivität in der kooperativen Aktivierung kleiner Moleküle. Angesichts der in dieser Arbeit beobachteten Reaktivitätsunterschiede der Iridiumtetrylidine **3** und **4** wäre auch bei den Ditetrylidinen eine Variation des Gruppe 14-Elements von Interesse.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Arbeitstechniken und Reaktionsbedingungen

Sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurden zum Ausschluss von Sauerstoff und Wasser unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, *Westfalen AG*, 99.999 %) durchgeführt. Dazu wurde sich der Standard-*Schlenk*-Technik oder einer *MBraun* Glovebox bedient. Das Argon, welches für die *Schlenk*-Technik verwendet wurde, wurde zuvor über Phosphor(V)oxid (SICAPENT<sup>®</sup>, *Merck Millipore*) getrocknet. Glasapparaturen, in denen besonders feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen durchgeführt wurden, wurden zuvor in einem Trockenschrank bei 140 °C ausgeheizt. Zur Filtration unter Schutzgasatmosphäre wurden handelsübliche Fritten (P3 und P4) gefüllt mit Kieselgur (Celite<sup>®</sup> Standard Super Cel<sup>®</sup> der Firma *Carl Roth GmbH & Co. KG*) sowie Spritzenfilter (CHROMAFIL<sup>®</sup> Xtra PTFE, Porengröße 0.2 µm) der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Begasungsreaktionen wurden mit einer Apparatur des Arbeitskreises Wesemann durchgeführt. Dazu wurde die entsprechende Probe in einem *J. Young* NMR-Röhren mit dem „freeze-pump-thaw“-Verfahren einmal entgast und die Atmosphäre über der Probe anschließend durch das Reaktivgas ersetzt. Um Lösungsmittelreste zu entfernen, wurden die entsprechenden Proben mit einem leicht flüchtigen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder Diethylether versetzt und anschließend unter vermindertem Druck coevaporiert. Zum restlosen Entfernen von Lösungsmittel, beispielsweise für die Messung von Elementaranalysen, wurde die jeweilige Probe in Benzol gelöst, die Lösung bei -38 °C eingefroren und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt.

#### 6.1.2 Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung wie folgt getrocknet, durch dreimaliges „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast und inert gelagert. Benzol und *ortho*-Difluorbenzol wurden über ausgeheiztem Aluminiumoxid getrocknet, während *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Tetrahydrofuran und Diethylether mit Hilfe eines *MBraun Solvent Purification Systems* (SPS) von Restfeuchtigkeit befreit wurden. Toluol, Tetrahydrofuran und Diethylether wurden zusätzlich über einer NaK-Legierung destilliert. Benzol-*d*<sub>6</sub> und Toluol-*d*<sub>8</sub> wurden für eine Woche über einer NaK-Legierung gerührt und anschließend filtriert. Methylcyclohexan und *n*-Heptan wurden zur Aufreinigung destilliert und durch dreimaliges „freeze-pump-thaw“-Verfahren entgast. Die Reaktivgase H<sub>2</sub> (5.0, *Westfalen AG*, 99.999 %), CO<sub>2</sub> (4.5, *Westfalen AG*, 99.995 %) und NH<sub>3</sub> (N50, *Air Liquide*, 99.999 %) wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Sonstige verwendete Chemikalien wurden kommerziell erworben (*Sigma Aldrich*, *abcr*, *fisher scientific*, *tei chemicals*) oder aus dem Bestand des Arbeitskreises *Wesemann* verwendet. Flüssigkeiten wurden durch dreimaliges „freeze-pump-thaw“-

Verfahren entgast und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Temperatur- und lichtempfindliche Chemikalien wurden stets im Kühlschrank bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.

Die nachfolgend aufgeführten Verbindungen wurde gemäß bzw. in Anlehnung an literaturbekannte Synthesevorschriften dargestellt und unter Inertbedingungen gelagert. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmten jeweils, sofern vorhanden, mit der Literatur überein:  $\text{Ar}^*\text{I}$ ,<sup>[216]</sup>  $\text{Ar}^*\text{Li}(\text{OEt}_2)$ ,<sup>[216]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ ,<sup>[57]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ ,<sup>[58]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ,<sup>[67]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$ ,<sup>[59]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ ,<sup>[72-73]</sup>  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ,<sup>[474]</sup>  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ,<sup>[475]</sup>  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ,<sup>[475]</sup>  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ,<sup>[475]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ ,<sup>[62, 74]</sup>  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ,<sup>[62, 74]</sup>  $[(\text{COE})_2\text{IrCl}]_2$ ,<sup>[476]</sup>  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$ ,<sup>[477]</sup>  $\text{IrCl}(\text{PEt}_3)_3$ ,<sup>[478]</sup>  $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ ,<sup>[479]</sup>  $[\text{Na}(\text{OEt})_2][\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ ,<sup>[218]</sup>  $\text{KC}_8$ .<sup>[480-482]</sup>

### 6.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Alle kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden in handelsüblichen *J. Young* NMR-Röhrchen ( $\varnothing\ 5\text{ mm}$ ) oder NMR-Röhrchen mit Schraubdeckelverschluss unter Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel an einem der folgenden Geräten mit entsprechender Ausstattung gemessen:

- *Bruker* Avance III HD 300 NanoBay Spektrometer mit 5 mm BBFO ATM Probenkopf
- *Bruker* AVII+400 Spektrometer mit 5 mm QNP Probenkopf oder 5 mm BBFO ATM Probenkopf
- *Bruker* AVII+500 Spektrometer mit 5 mm TBO Probenkopf oder 5 mm BBO ATM Probenkopf
- *Bruker* Avance III HDX 600 Spektrometer mit 5 mm Prodigy BBO-Cryo-Probenkopf
- *Bruker* Avance III HDX 700 Spektrometer mit 5 mm TXI-Cryo-Probenkopf.

Das bei der Messung verwendete Lösungsmittel, die entsprechende Spektrometerfrequenz sowie die Proben temperatur zum Zeitpunkt der Messung sind jeweils bei den NMR-spektroskopischen Daten mit angegeben. Die Spektren werden über die Resonanzfrequenz des Deuteriumsignals des deuterierten Lösungsmittels referenziert.<sup>[483]</sup> Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in *parts per million* (ppm) relativ zu dem entsprechenden externen Standard angegeben (Tabelle 2. Übersicht der NMR-spektroskopisch vermessenen Kerne, deren natürliche Häufigkeiten, Frequenzverhältnisse und externen Standards sowie die entsprechenden Spektrometerfrequenzen.). Kopplungskonstanten  $^nJ_{\text{AX-BY}}$  von Kopplungen über  $n$  Bindungen zwischen den Kernen X und Y mit den Massezahlen A und B werden stets in Hertz (Hz) angegeben. A und B werden dabei nur dann angegeben, wenn eine Unterscheidung der Isotope möglich bzw. notwendig ist (beispielsweise besitzt Phosphor nur ein (NMR-aktives) Isotop, weshalb die Angabe des Massezahl 31 nicht notwendig ist). Die Feinstruktur der NMR-Signale wird mit den folgenden Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett), br. (breites oder nicht aufgelöstes Signal). Die Zuordnung der Resonanzen in den  $^1\text{H}$ - und

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte mit den nachfolgend aufgeführten ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC.

Eine Übersicht der in dieser Arbeit vermessenen Kerne sowie eine Auswahl an relevanten Eigenschaften ist in Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 2.** Übersicht der NMR-spektroskopisch vermessenen Kerne, deren natürliche Häufigkeiten, Frequenzverhältnisse und externen Standards sowie die entsprechenden Spektrometerfrequenzen.<sup>[210]</sup>

| Isotop            | Natürliche Häufigkeit [%]<br>(Kernspin $I$ ) | Spektrometer-Frequenz [MHz] |        |        |        |        | Externer Standard              | Frequenzverhältnis<br>$\Xi$ [%] |
|-------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------|---------------------------------|
|                   |                                              | 300                         | 400    | 500    | 600    | 700    |                                |                                 |
| $^1\text{H}$      | 99.9885 ( $1/2$ )                            | 300.13                      | 400.11 | 500.13 | 600.13 | 700.29 | $\text{SiMe}_4$                | 100                             |
| $^{11}\text{B}$   | 80.1 ( $3/2$ )                               |                             | 128.37 |        | 192.55 |        | $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ | 32.083974                       |
| $^{13}\text{C}$   | 1.07 ( $1/2$ )                               | 75.47                       | 100.61 | 125.76 | 150.90 | 176.09 | $\text{SiMe}_4$                | 25.145020                       |
| $^{19}\text{F}$   | 100 ( $1/2$ )                                |                             | 376.48 |        | 564.69 |        | $\text{CCl}_3\text{F}$         | 94.094011                       |
| $^{27}\text{Al}$  | 100 ( $5/2$ )                                |                             |        |        | 156.38 |        | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$     | 26.056859                       |
| $^{29}\text{Si}$  | 4.66832 ( $1/2$ )                            |                             |        |        | 119.23 |        | $\text{SiMe}_4$                | 19.867187                       |
| $^{31}\text{P}$   | 100 ( $1/2$ )                                | 121.49                      | 161.97 | 202.46 | 242.92 |        | $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85 %) | 40.480742                       |
| $^{119}\text{Sn}$ | 8.59 ( $1/2$ )                               | 111.92                      | 149.20 |        | 223.79 |        | $\text{SnMe}_4$                | 37.290632                       |
| $^{207}\text{Pb}$ | 22.1 ( $1/2$ )                               |                             |        |        | 125.55 |        | $\text{PbMe}_4$                | 20.920599                       |

### 6.1.4 Kristallstrukturanalyse

Die Datenerfassung zur Einkristallstrukturanalyse erfolgte für nahezu alle Verbindungen an einem *Bruker* Smart Apex II CCD Diffraktometer mit Graphit-Monochromator durch  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung. Zur Datenprozessierung wurden die nachfolgend aufgeführten Programme verwendet: *Bruker* APEX2v2011.8-0 mit SAINT zur Datenreduktion, SADABS zur Absorptionskorrektur und SHELXS zur Strukturlösung.<sup>[484-486]</sup> Zur Strukturverfeinerung werden die Programmpackete WinGX suite (Version 1.70.01) oder GUI ShelXle mit SHELXL verwendet.<sup>[487-492]</sup> Stark fehlgeordnete und daher nicht modellierbare Lösungsmittelmoleküle wurden wenn nötig mit PLATON/SQUEEZE entfernt.<sup>[493-494]</sup> Zur Aufarbeitung der Molekülstrukturen, der grafischen Darstellung dieser sowie der Ermittlung von Strukturinformationen, die nicht den .cif-Dateien entnommen werden konnten, wurden die Programme ORTEP-3 (Version: 2020.1) und CorelDraw (Version 24.3.1.576, März 2023) der Firma *Corel* verwendet.<sup>[495-496]</sup>

Die Daten von Verbindung **27a** wurden mit einem XtaLAB Synergy Dualflex HyPix-Diffraktometer unter Verwendung von  $\omega$ -Scans mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Der Kristall wurde während der Datenerfassung bei konstanter Temperatur (150(2) K) gehalten. Das Beugungsmuster wurde indiziert. Die Gesamtzahl der Messläufe und Bilder basierte auf der Strategieberechnung des Programms

CrysAlisPro 1.171.44.115a (Rigaku Oxford Diffraction, 2025), welches auch zur Verfeinerung der Elementarzelle und zur Datenreduktion verwendet wurde. Die Struktur wurde mit dem Lösungsprogramm ShelXT 2018/2 unter Verwendung dualer Methoden bestimmt, wobei Olex2 1.5-ac5-024 als grafische Benutzeroberfläche diente. Die empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem in SCALE3 implementierten ABSPACK-Skalierungsalgorithmus unter Verwendung sphärischer Harmonischer durchgeführt. Anschließend wurde das Modell mit olex2.refine 1.5-ac5-024 mittels vollständiger Matrix-*least square*-Minimierung auf  $F^2$  verfeinert.<sup>[497]</sup>

### 6.1.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Messungen wurden an einem Lambda 35 Zweistrahlsspektrometer von *PerkinElmer* in Quarzglasküvetten ( $d = 1$  cm) der Firma *Hellma* durchgeführt, die mit einem Teflonstopfen bzw. teflonbeschichteten Schraubdeckel verschlossen werden können. Die Messungen wurden in absolutiertem *n*-Pentan bzw. *ortho*-Difluorbenzol (Verbindungen **26–28**) durchgeführt. Dazu wurden die Quarzglasküvetten zu Beginn mehrere Tage mit dem reinen Lösungsmittel gespült, um Wasserrückstände an der Glasoberfläche weitestgehend zu entfernen. Die Konzentration der Probenlösung wurde stets auf etwa  $0.04 \text{ mmol L}^{-1}$  eingestellt. Die Präparation der Probenlösung sowie das Abfüllen dieser erfolgte stets unter Inertbedingungen.

### 6.1.6 IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden mit Hilfe einer ATR-Einheit (engl. *Attenuated Total Reflection*), oder, im Fall von Verbindung **27**, als KBr-Pressling, an einem Vertex 70 Spektrometer der Firma *Bruker* gemessen. Die Präparation des KBr-Presslings erfolgte unter Inertbedingungen, das Pressen jedoch an Luft.

### 6.1.7 Elementaranalyse

Sämtliche Elementaranalysen wurden von Herrn *Mohammad Ghani* und Herrn *Heinz-Jürgen Kolb* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen mit einem vario MICRO Cube der Firma *Elementar* durchgeführt.

### 6.1.8 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit wurden von Herrn *Prof. Dr. Lars Wesemann* an dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Die Berechnung der chemischen Verschiebungen in den  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **26** und **27** erfolgte durch Herrn *Prof. Dr. Christian Sindlinger* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart.

Die Geometrien wurden auf Basis der experimentell bestimmten Molekülstrukturen im Festkörper mit dem Programm ORCA5.0.3 und ORCA 6.0.1<sup>[498-507]</sup> und dem Funktional BP86,<sup>[508-509]</sup> *Grimmes* Dispersionskorrektur und *Becke-Johnson* Dämpfung (D3BJ) mit passenden RI-Näherungen optimiert.<sup>[510-511]</sup> Der in ORCA 5.0.3 bzw ORCA 6.0.1 implementierte Basissatz def-TZVP wurde für

die Elemente N, O, Si, Ge, Sn, Ir und Pb verwendet, während der Basissatz def-2SVP für alle anderen Atome verwendet wurde.<sup>[512-515]</sup> Es wurden stets SFC-Konvergenz sowie enge oder sehr enge Konvergenzkriterien gewählt. Nicht vorhandene imaginäre Frequenzen bestätigten lokale Minima auf der Potentialenergiefläche (engl. *Potential Energy Surface*, PES). Die so erhaltenen elektronischen Strukturen der jeweils betrachteten Moleküle wurden mit NBO7<sup>[516]</sup> analysiert und mit dem Programm ChemCraft grafisch dargestellt.<sup>[517]</sup>

Die Bindungsdissoziationsenergien der Trimethylphosphan-substituierten Iridiumtetrylidine **3**, **4** und **5<sup>Me</sup>** wurden mit der DFT-Kompositmethode r<sup>2</sup>SCAN-3c berechnet.<sup>[498, 514-515, 518-522]</sup> Die Berechnung der chemischen Verschiebungen der Zinnresonanzen in den Verbindungen **26** und **27** erfolgte auf Basis der geometrieoptimierten Molekülstrukturen mit dem Programm ADF, dem Funktional PBE, der Relativistikkorrektur SO-ZORA und den Basissätzen TZ2P (Ir, Sn) und TZP (H, C, N, O).<sup>[523-529]</sup> Die chemische Verschiebung konnte als Differenz der <sup>119</sup>Sn-NMR-Abschirmung des Standards SnMe<sub>4</sub>  $\sigma_{\text{ref}}(^{119}\text{Sn})$  und der berechneten Abschirmungen  $\sigma_{\text{Probe}}(^{119}\text{Sn})$  erhalten werden:  $\delta_{\text{berechnet}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{Probe}}$ .

Für alle quantenmechanischen Rechnungen wurden Rechenressourcen des *bwForCluster* JUSTUS 2 in Ulm verwendet.

### 6.1.9 Sonstiges

Zur grafischen Darstellung von Reaktionsgleichungen und Molekülen wird das Programm ChemDraw Professional (Version 23.1.1.3 (64-bit)) von *Revvity Signals Software, Inc.* im Dokumentenstil „ACS Dokument 1996“ verwendet.<sup>[530]</sup>

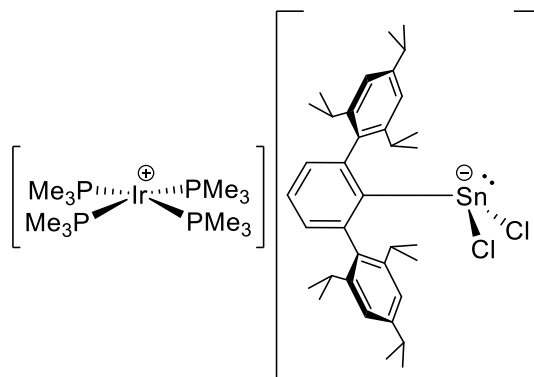
Sämtliche NMR-Spektren wurden mit TopSpin (Version 4.1.4) der Firma *Bruker* ausgewertet, dargestellt und anschließend mit CorelDraw (Version 24.3.1.576, März 2023) von *Corel* bearbeitet. Die Simulation von NMR-Spektren erfolgte mit dem DAISY-Modul von Topspin (Version 4.1.4).<sup>[496, 531]</sup>

Als Unterstützung zur geringfügigen sprachlichen Überarbeitung ausgewählter Sätze sowie zur Überprüfung von Rechtschreibung und Grammatik wurden das KI-gestützte Sprachmodell Claude (Version Sonnet 4.6) von *Anthropic* verwendet. Keine so generierten Inhalte wurden direkt von dem Modell übernommen, sondern von dem Autor dieser Arbeit adaptiert.<sup>[532]</sup>

Zur Literaturrecherche, der Suche spezieller Koordinationsmotive sowie dem Vergleich von Bindungslängen wurde die Software Conquest (Version 2025.3.1) des *Cambridge Crystallographic Data Centers* (CCDC) verwendet, mit der die *Cambridge Structural Database* durchsucht werden kann.<sup>[533-534]</sup>

## 6.2 Synthesevorschriften

### 6.2.1 Synthese von $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$ (**2**)



Eine Lösung von  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$  (39.4 mg, 31.0  $\mu\text{mol}$ , 0.55 Äq.) in Toluol (1.5 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer gerührten Suspension von  $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  (30.0 mg, 56.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol (0.3 mL) gegeben. Nach einer Stunde, in der die Reaktionsmischung eine dunkelrote Farbe annimmt, werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $3 \times 1.5$  mL) gewaschen. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck getrocknet und  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$  (**2**) (54.1 mg, 46.3  $\mu\text{mol}$ , 82 %) in Form eines roten Pulvers erhalten. Aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung werden bei Raumtemperatur rote Kristalle von  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{Ar}^*\text{SnCl}_2]$  (**2**) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz, 235.1 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.92–1.38 (br. m, 45H,  $6 \times p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $18 \times o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $27 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.38–1.54 (br. m, 21H,  $6 \times p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $6 \times o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $9 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.84 (br. d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$  Hz,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.77–2.82 (br. m, 1H,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 2.91–2.96 (br. m, 1H,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 3.03–3.08 (br. m, 1H,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 3.55–3.62 (br. m, 1H,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 3.69–3.75 (br. m, 2H,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 7.02 (br. s, 1H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ), 7.15 (br. s, 1H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ), 7.19–7.23 (br. m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.40 (br. s, 2H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ), 7.44 (br. s, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

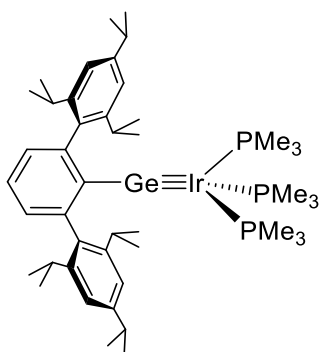
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.92 MHz, 235.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 21.6 (br. s,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.3 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.7 (s,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.0 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.3 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.8 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.1 (br. s,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.3 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 27.3 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.0 (br. s,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.5 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 30.7 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 30.9 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 34.6 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 34.9 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 120.0 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 120.8 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 122.1 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 125.5 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 129.7 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 132.2 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 140.1 (s,  $i\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 142.4 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.4 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 147.4 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 147.5 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 148.6 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 149.8 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 175.3 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242.92 MHz, 235.1 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-54.4$  (br. m, 2P,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-50.4$  (t, 2P,  $^2J_{\text{P-P}} = 28.9$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (223.79 MHz, 235.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 191 (s).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{85}\text{Cl}_2\text{IrP}_4\text{Sn}$  (%): C 49.36, H 7.34. Gefunden: C 49.53, H 7.01.

## 6.2.2 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**3**)



$\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  (500 mg, 0.94 mmol, 1.00 Äq.) und  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  (554 mg, 0.47 mmol, 0.50 Äq.) werden zusammen eingewogen, bei Raumtemperatur in Toluol (12.0 mL) suspendiert und für eine Stunde gerührt, wobei eine dunkelorange Reaktionsmischung erhalten wird. Nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  (280 mg, 2.07 mmol, 2.20 Äq.) wird die nun dunkelvioletten Reaktionsmischung für zwei Stunden gerührt, filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelvioletten Rückstand wird mit *n*-Pentan (3.0 mL) coevaporiert, das Rohprodukt mit *n*-Pentan (6.0 mL) extrahiert und das Filtrat unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung werden bei  $-38^\circ\text{C}$  dunkelvioletten, fast schwarzen Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**) (758 mg, 0.71 mmol, 83 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.21 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 1.34 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 1.38–1.45 (m, 27H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.55 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 2.90 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr-CH), 3.17 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH), 7.03–7.06 (m, 2H,  $m$ -C $_6\text{H}_3$ ), 7.19 (s, 4H,  $m$ -H $_{\text{trip}}$ ), 7.23–7.28 (m, 1H,  $p$ -C $_6\text{H}_3$ ).

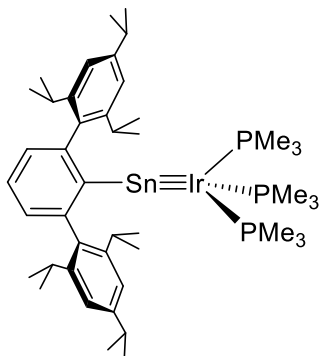
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 24.2–24.6 (m,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$  und  $p$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 24.9 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 30.9 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH), 32.0–32.3 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH), 120.7 (s,  $m$ -C $_{\text{trip}}$ ), 126.6 (s,  $p$ -C $_6\text{H}_3$ ), 129.3 (s,  $m$ -C $_6\text{H}_3$ ), 137.2 (s,  $i$ -C $_{\text{trip}}$ ), 142.0 (s,  $o$ -C $_6\text{H}_3$ ), 146.7 (s,  $o$ -C $_{\text{trip}}$ ), 147.7 (s,  $p$ -C $_{\text{trip}}$ ), 171.8 (s,  $i$ -C $_6\text{H}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-37.1$  (s, 3P,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.041 \text{ mmol L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 511 (5595), 380 (24220).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{GeIrP}_3$  (%): C 55.44, H 7.86. Gefunden: C 55.71, H 7.75.

### 6.2.3 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**4**)



$\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_4$  (150 mg, 0.28 mmol, 1.00 Äq.) und  $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$  (179 mg, 0.14 mmol, 0.50 Äq.) werden zusammen eingewogen, bei Raumtemperatur in Toluol (5.0 mL) suspendiert und für eine Stunde gerührt, wobei eine dunkelrote Reaktionsmischung erhalten wird. Nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  (84.8 mg, 0.63 mmol, 2.20 Äq.) wird die nun dunkelbraune Reaktionsmischung für zwei Stunden gerührt, filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird mit *n*-Pentan (1.0 mL) coevaporiert, das Rohprodukt mit *n*-Pentan (2.0 mL) extrahiert und das Filtrat unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung werden bei  $-38^\circ\text{C}$  dunkelbraune Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (256 mg, 0.25 mmol, 89 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.21 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $o$ - $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.35 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $p$ - $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.49–1.53 (m, 27H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.54 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $o$ - $i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.91 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $p$ - $i\text{Pr-CH}$ ), 3.21 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $o$ - $i\text{Pr-CH}$ ), 7.18–7.20 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.21 (s, 4H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ), 7.31–7.34 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.3 (s,  $o$ - $i\text{Pr-CH}_3$ ), 23.5 (s,  $p$ - $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.3 (s,  $o$ - $i\text{Pr-CH}_3$ ), 29.8 (s,  $o$ - $i\text{Pr-CH}$ ), 33.3–33.6 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  und  $p$ - $i\text{Pr-CH}$ ), 120.1 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 125.5 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 128.8 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 136.7 (s,  $i\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 142.1 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.1 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 147.2 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 187.5 (q,  $^2J_{\text{P-C}} = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

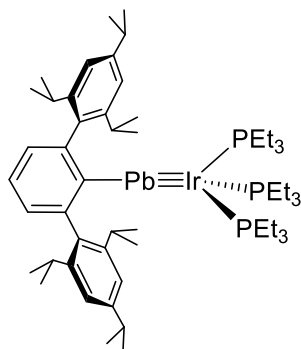
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -34.9 (s + sat., 3P,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 520.7$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (112.03 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 908 (q,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 534$  Hz).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.039$  mmol L $^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\varepsilon$  [L mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ]) = 414 (15926), 273 (34913).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{IrP}_3\text{Sn} + 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$  (%): C 54.59, H 7.56. Gefunden: C 54.83, H 7.59.

#### 6.2.4 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$ (**5**)



Die Synthese wird unter Ausschluss von Licht durchgeführt.  $\text{IrCl}(\text{PEt}_3)_3$  (31.8 mg, 54.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2$  (42.0 mg, 27.3  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) werden zusammen eingewogen, in kaltem Toluol (2.5 mL,  $-40$  °C) suspendiert und bei Raumtemperatur für 20 Minuten gerührt, wobei eine rote Lösung erhalten wird. Nach Zugabe von  $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2$  (41.2 mg, 57.4  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) wird die nun dunkelbraune Reaktionsmischung für 30 Minuten gerührt, filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wird mit *n*-Pentan ( $2 \times 1.0$  mL) coevaporiert, das Rohprodukt mit *n*-Pentan ( $3 \times 1.5$  mL) extrahiert und das Filtrat unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung werden bei  $-38$  °C braune Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Pb}\equiv\text{Ir}(\text{PEt}_3)_3$  (**5**) (16.6 mg, 13.4  $\mu\text{mol}$ , 25 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, 235.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 0.81–0.92 (br. m, 27H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 1.27 (br. d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.41 (br. d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.59 (br. d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.65–1.74 (br. m, 18H,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 2.94 (br. sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 3.40 (sept, 4H, *o*- $\text{Pr-CH}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz), 7.22 (br. s, 4H, *m*- $\text{H}_{\text{trip}}$ ), 7.46–7.53 (br. m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.56–7.63 (br. m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.93 MHz, 234.9 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 10.3 (s,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 23.2 (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 24.3 (s,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 25.6 (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 30.5 (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}$ ), 32.4–32.5 (m,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (s,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}$ ), 121.0 (s,  $m$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 124.1 (s,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 134.9 (s,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 139.5 (s,  $i$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 143.2 (s,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.1 (s,  $o$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 147.2 (s,  $p$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 254.8 (s,  $i$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

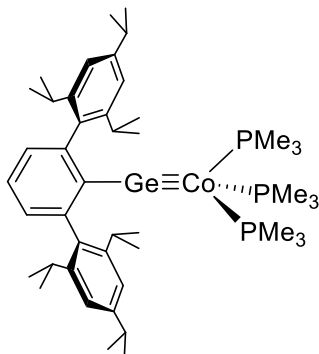
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, 298.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 43.1 (s + sat., 3P,  $^2J_{\text{Pb-P}} = 198.2$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126.17 MHz, 298.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 4543 (br. q,  $^2J_{\text{Pb-P}} = 198$  Hz, FWHH = 200 Hz).

UV/Vis ( $n$ -Pentan,  $c = 0.032$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 442 (12078), 294 (32988).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{IrP}_3\text{Pb}$  (%): C 52.49, H 7.67. Gefunden: C 53.05, H 7.44.

## 6.2.5 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (6)



$\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$  (125 mg, 344  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$  (203 mg, 172  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) werden zusammen eingewogen, bei Raumtemperatur in Toluol (4.0 mL) suspendiert und für 20 Minuten gerührt, wobei eine grüne Reaktionsmischung erhalten wird. Nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  (51.2 mg, 378  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) wird die nun dunkelgrüne Reaktionsmischung für eine Stunde gerührt, filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der grüne Rückstand wird mit  $n$ -Pentan (2.0 mL) coevaporiert, das Rohprodukt mit  $n$ -Pentan (4.0 mL) extrahiert und das Filtrat unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei  $-38$  °C dunkelgrüne Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$  (6) (97.4 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 34 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.13–1.17 (m, 27H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.35 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.51 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 2.91 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr-CH), 3.14 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH), 6.91–6.97 (m, 2H,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.18 (s, 4H,  $m$ - $\text{H}_{\text{trip}}$ ), 7.26–7.33 (m, 1H,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

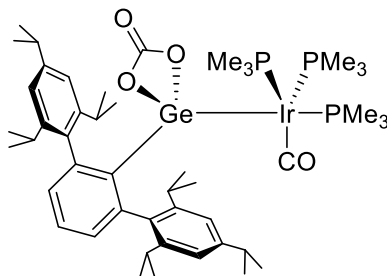
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.62 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 24.1 (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.3 (s,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.9 (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 27.6–27.9 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.7 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH), 34.5 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH), 120.9 (s,  $m$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 126.0 (s,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.0 (s,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 138.5 (s,  $i$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 142.0 (s,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.2 (s,  $o$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 147.5 (s,  $p$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 169.8 (s,  $i$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 14.4 (s, 3P,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

**UV/Vis** ( $n$ -Pentan,  $c = 0.048$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 433 (5145), 323 (27675), 283 (26158).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{CoGeP}_3$  (%): C 64.23, H 9.10. Gefunden: C 63.87, H 8.99.

### 6.2.6 Synthese von $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-}O,O'\text{-OCO}_2)\text{Ge-Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ (7)



$\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (3) (27.9 mg, 28.6  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol- $d_6$  (0.4 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die dunkelviolette Lösung wird mit einem “freeze-pump-thaw”-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Kohlenstoffdioxid (1 atm) ersetzt. Nach einer Stunde wird die gelbe Reaktionslösung in ein Gläschen überführt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei  $-38$  °C gelbe Kristalle von  $\text{Ar}^*(\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-}O,O'\text{-OCO}_2)\text{Ge-Ir}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$  (7) (26.1 mg, 22.2  $\mu\text{mol}$ , 78 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H}$ -NMR** (700.21 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.94–0.99 (m, 27H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.09 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.30 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.36–1.40 (m, 12H,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.60 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 2.96 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,

$p$ - $i$ Pr-CH), 3.34 (sept, 2H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ Pr-CH), 3.46 (sept, 2H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ Pr-CH), 7.12–7.14 (m, 1H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.19–7.23 (m, 4H,  $m$ -H<sub>trip</sub> und  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.35–7.40 (m, 2H,  $m$ -H<sub>trip</sub>).

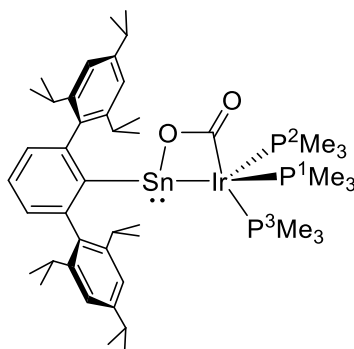
${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176.08 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 21.9 (s,  $o$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0–24.2 (m, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und  $p$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 24.4 (s,  $o$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 24.6 (s,  $p$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 25.8 (s,  $o$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 27.0 (s,  $o$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 30.4 (s,  $o$ - $i$ Pr-CH), 32.1 (s,  $o$ - $i$ Pr-CH), 34.7 (s,  $p$ - $i$ Pr-CH), 119.9 (s,  $m$ -C<sub>trip</sub>), 120.5 (s,  $m$ -C<sub>trip</sub>), 126.9 (s,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.2 (s,  $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 137.6 (s,  $i$ -C<sub>trip</sub>), 144.1 (s,  $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.5 (s,  $o$ -C<sub>trip</sub>), 147.3 (q,  ${}^3J_{\text{P-C}} = 5.2$  Hz,  $i$ -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 148.0 (s,  $p$ -C<sub>trip</sub>), 150.9 (s,  $o$ -C<sub>trip</sub>), 156.8 (s, C=O), 187.5 (q,  ${}^2J_{\text{P-C}} = 25.6$  Hz, C≡O).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = –60.4 (s, 3P, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 1718 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1919 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ ).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>47</sub>H<sub>76</sub>GeIrO<sub>4</sub>P<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (%): C 54.09, H 6.85. Gefunden: C 54.46, H 6.43.

### 6.2.7 Synthese von Ar\*Sn( $\mu^2$ - $\eta^2$ - $\kappa^2$ -C,O-CO<sub>2</sub>)Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (8)



Ar\*Sn≡Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (4) (39.7 mg, 38.9 μmol, 1.00 Äq.) wird in Benzol- $d_6$  (1.8 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die dunkelbraune Lösung wird mit einem "freeze-pump-thaw"-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Kohlenstoffdioxid (1 atm) ersetzt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird die rote Reaktionslösung in ein Gläschen überführt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei –38 °C rote Kristalle von Ar\*Sn( $\mu^2$ - $\eta^2$ - $\kappa^2$ -C,O-CO<sub>2</sub>)Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (8) (15.4 mg, 13.3 μmol, 34 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

${}^1\text{H}$ -NMR (400.11 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.02 (d, 9H,  ${}^2J_{\text{P-H}} = 7.4$  Hz, P<sup>3</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.16 (d, 12H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 1.31 (d, 12H,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ Pr-CH<sub>3</sub>), 1.38–1.45 (m, 18H,

$P^{1/2}(\underline{CH_3})_3$ , 1.56 (d, 12H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz,  $o$ - $i$ Pr- $\underline{CH_3}$ ), 2.88 (sept, 2H,  $^3J_{H-H} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ Pr- $\underline{CH}$ ), 3.24 (sept, 4H,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz,  $o$ - $i$ Pr- $\underline{CH}$ ), 7.19–7.25 (m, 7H,  $m$ -/ $p$ - $\underline{C_6H_3}$  und  $m$ - $\underline{H_{trip}}$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (176.08 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.8 (s,  $o$ - $i$ Pr- $\underline{CH_3}$ ), 23.4 (s,  $p$ - $i$ Pr- $\underline{CH_3}$ ), 24.9 (s,  $o$ - $i$ Pr- $\underline{CH_3}$ ), 25.2–25.3 (m,  $N = |^1J_{P1/2-C} + ^3J_{P1/2-C}| = 29.9$  Hz,  $^3J_{P1/2-C} = 3.3$  Hz,  $P^{1/2}(\underline{CH_3})_3$ ), 27.5 (dt,  $^1J_{P3-C} = 26.5$  Hz,  $^3J_{P3-C} = 4.1$  Hz,  $P^3(\underline{CH_3})_3$ ), 29.9 (s,  $o$ - $i$ Pr- $\underline{CH}$ ), 33.6 (s,  $p$ - $i$ Pr- $\underline{CH}$ ), 120.0 (s,  $m$ - $\underline{C_{trip}}$ ), 126.6 (s,  $m$ -/ $p$ - $\underline{C_6H_3}$ ), 128.3 (s,  $m$ -/ $p$ - $\underline{C_6H_3}$ ), 135.8 (s,  $i$ - $\underline{C_{trip}}$ ), 143.8 (s,  $o$ - $\underline{C_6H_3}$ ), 147.0 (s,  $o$ - $\underline{C_{trip}}$ ), 147.6 (s,  $p$ - $\underline{C_{trip}}$ ), 165.4 (td,  $^3J_{P1/2-C} = 12.9$  Hz,  $^3J_{P3-C} = 3.7$  Hz,  $i$ - $\underline{C_6H_3}$ ), 173.4 (dt,  $^3J_{P3-C} = 98.5$  Hz,  $^3J_{P1/2-C} = 10.3$  Hz, Ir- $\underline{C}$ ).

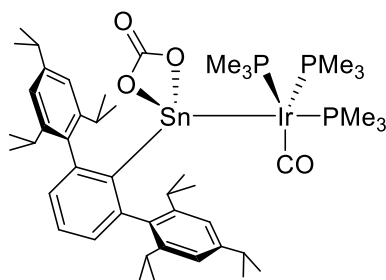
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -51.6 (t, 1P,  $^2J_{P3-P1/2} = 18.1$  Hz,  $P^3(\underline{CH_3})_3$ ), -36.9 (d + sat., 2P,  $^2J_{119/117Sn-P1/2} = 695.3$  Hz,  $^2J_{P1/2-P3} = 18.1$  Hz,  $P^{1/2}(\underline{CH_3})_3$ ).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.94 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 425 (td,  $^2J_{Sn-P1/2} = 707$  Hz,  $^2J_{Sn-P3} = 91$  Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 1585 ( $\nu_{C=O}$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $C_{46}H_{76}IrO_2P_3Sn$  (%): C 51.88, H 7.19. Gefunden: C 52.05, H 7.12.

## 6.2.8 Synthese von $Ar^*(\eta^2-\kappa^2-O,O'-OCO_2)Sn-Ir(CO)(PMe_3)_3$ (9)



$Ar^*Sn\equiv Ir(PMe_3)_3$  (4) (34.1 mg, 33.4  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wird in Benzol- $d_6$  (0.4 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die dunkelbraune Lösung wird mit einem "freeze-pump-thaw"-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Kohlenstoffdioxid (1 atm) ersetzt. Nach einer Stunde wird die blassgelbe Reaktionslösung in ein Gläschen überführt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei  $-38$  °C gelbe Kristalle von  $Ar^*(\eta^2-\kappa^2-O,O'-OCO_2)Sn-Ir(CO)(PMe_3)_3$  (9) (33.2 mg, 22.9  $\mu$ mol, 69 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.07–1.14 (m, 27H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.15 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.32 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.75 (br. m, 12H,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_2$ ), 2.89 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}$ ), 3.30–3.50 (br. m, 4H,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}$ ), 7.16–7.27 (m, 7H,  $m$ -/ $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$  und  $m$ - $\text{H}_{\text{trip}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (176.08 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.2 (br. s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.1–24.4 (m,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_3$  und  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.5 (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}_2$ ), 31.1 (br. s,  $o$ - $i$ -Pr- $\text{CH}$ ), 34.5 (s,  $p$ - $i$ -Pr- $\text{CH}$ ), 120.7 (br. s,  $m$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 126.8 (s,  $m$ -/ $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 130.7 (s,  $m$ -/ $p$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 138.4 (s,  $i$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 145.7 (s,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 148.2 (s,  $p$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 148.6 (br. s,  $o$ - $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 158.4 (q,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.3$  Hz,  $i$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 160.4 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 189.4 (q,  $^2J_{\text{P-C}} = 19.7$  Hz,  $\text{C}\equiv\text{O}$ ).

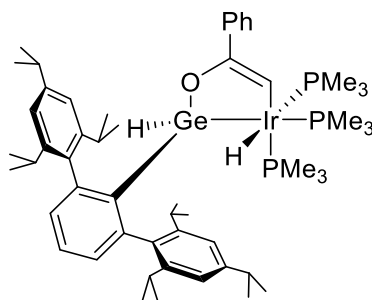
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = –57.0 (s + sat., 3P,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P}} = 200.2$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (149.20 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = –37 (q,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 220$  Hz).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1671 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), 1913 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{76}\text{IrO}_4\text{P}_3\text{Sn} + \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  (%): C 52.05, H 6.59. Gefunden: C 52.48, H 6.82.

## 6.2.9 Synthese von $\text{Ar}^*\text{HGe}\{\mu^2\text{-(O-C(Ph)-CH)}\}\text{IrH(PMe}_3)_3$ (**10**)



$\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir(PMe}_3)_3$  (**3**) (30.0 mg, 30.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol- $d_6$  (0.4 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Acetophenon (33.3 mg, 32.3  $\mu\text{L}$ , 277  $\mu\text{mol}$ , 9.00 Äq.) umgesetzt. Nachdem die Reaktionsmischung für 48 Stunden gerührt wurde, während derer sie ihre dunkelviolette Farbe verliert, werden alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Lösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit  $n$ -Pentan coevaporiert ( $2 \times 0.7$  mL). Aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung werden bei Raumtemperatur farblose, zur röntgen-diffraktometrischen Analyse geeignet Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{HGe}\{\mu^2\text{-(O-C(Ph)-CH)}\}\text{IrH(PMe}_3)_3$  (**10**) (20.3 mg, 18.5  $\mu\text{mol}$ , 60 %) erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -12.88 (ddd, 1H,  $^2J_{\text{P-H}} = 135.1$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}} = 16.4$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}} = 16.4$  Hz, Ir-H), 0.85–1.91 (m, 9H, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.07–1.15 (m, 18H, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 1.27–1.39 (m, 24H,  $12 \times o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub> +  $12 \times p$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 1.42 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 2.93 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ ), 3.00–3.77 (br. m, 4H,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ ), 5.36–5.50 (m, 1H, Ir-CH $\underline{\text{H}}$ ), 6.90–7.11 (m, 2H,  $1 \times \text{Ge-H} + 1 \times p$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.16–7.35 (m, 9H,  $4 \times m$ -H $\underline{\text{H}}$ <sub>trip</sub> +  $5 \times \text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.76–7.86 (m, 2H,  $m$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

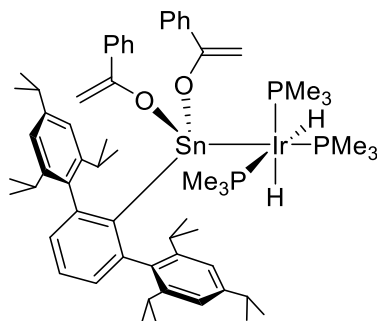
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 15.9 (dt,  $^1J_{\text{P-C}} = 27.8$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.0$  Hz, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.1 (dt,  $^1J_{\text{P-C}} = 28.2$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.0$  Hz, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.8 (br. s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 23.8 (br. s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 24.2 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 24.4 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 25.6 (dt,  $^1J_{\text{P-C}} = 29.8$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.3$  Hz, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.8 (br. s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 26.8 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>), 30.6 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ ), 30.7 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ ), 34.5 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH $\underline{\text{H}}$ ), 92.2 (ddd,  $^2J_{\text{P-C}} = 72.4$  Hz,  $^2J_{\text{P-C}} = 12.8$  Hz,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.3$  Hz, Ir-C $\underline{\text{H}}$ ), 119.4 (br. s,  $m$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>trip</sub>), 120.3 (s,  $m$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>trip</sub>), 124.2 (s,  $p$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.2 (s,  $p$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.4 (s,  $m$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.2 (s,  $m$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.7 (br. s,  $o$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.9 (t,  $^4J_{\text{P-C}} = 3.6$  Hz,  $i$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 141.5 (br. s,  $i$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>trip</sub>), 143.4–143.7 (m, O-C $\underline{\text{H}}$ ), 146.4 (s,  $p$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>trip</sub>), 146.7 (br. s,  $o$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 147.0 (br. s,  $o$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>trip</sub>), 159.7–160.0 (m,  $i$ -C $\underline{\text{H}}$ <sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -62.3 (dd, 1P,  $^2J_{\text{P-P}} = 17.1$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17.1$  Hz, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -58.6 (dd, 1P,  $^2J_{\text{P-P}} = 17.8$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17.8$  Hz, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -53.7 (dd, 1P,  $^2J_{\text{P-P}} = 17.2$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 17.2$  Hz, P(CH $\underline{\text{H}}$ <sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 1989 ( $\nu_{\text{Ge-H}}$ ), 2058 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>53</sub>H<sub>84</sub>GeIrOP<sub>3</sub> (%): C 58.14, H 7.73. Gefunden: C 57.76, H 7.27.

### 6.2.10 Synthese von Ar $^*$ {PhC(CH $\underline{\text{H}}$ )O $\underline{\text{H}}$ }<sub>2</sub>Sn-Ir(H)<sub>2</sub>(PMe $\underline{\text{H}}$ )<sub>3</sub> (11)



Ar $^*$ Sn $\equiv$ Ir(PMe $\underline{\text{H}}$ )<sub>3</sub> (**4**) (30.0 mg, 29.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Toluol (0.4 mL) gelöst, die Lösung auf -38 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit einem Überschuss an Acetophenon (24.7 mg, 24.0  $\mu\text{L}$ , 206  $\mu\text{mol}$ , 7.00 Äq.) umgesetzt. Nachdem die Reaktionsmischung für zwanzig Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Bestandteile der nun blassgelben Lösung unter

vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.5$  mL) coevaporiert. Aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung werden bei Raumtemperatur farblose Kristalle von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{CH}_2)\text{O}\}_2\text{Sn-Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**11**) (31.4 mg, 24.9  $\mu\text{mol}$ , 85 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H-NMR}$**  (700.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-13.78$  bis  $-13.56$  (m, 2H, Ir- $\underline{\text{H}}$ ), 1.02–1.08 (m, 18H, *cis*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>3</sub>), 1.16 (d, 9H,  $^2J_{\text{P-H}} = 9.6$  Hz, *trans*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>3</sub>), 1.20 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *o*- $\underline{i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.38 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *p*- $\underline{i\text{Pr-CH}_3}$ ), 1.54 (d, 12H, *o*- $\underline{i\text{Pr-CH}_3}$ ), 2.93 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *p*- $\underline{i\text{Pr-CH}}$ ), 3.64 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, *o*- $\underline{i\text{Pr-CH}}$ ), 3.95 (s, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 4.58 (s, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 7.02–7.04 (m, 1H, *p*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 7.07–7.11 (m, 4H,  $2 \times m\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_3} + 2 \times p\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 7.17–7.20 (m, 4H, *m*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 7.22 (m, 4H, *m*- $\underline{\text{H}_{\text{trip}}}$ ), 7.82–7.87 (m, 4H, *o*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ).

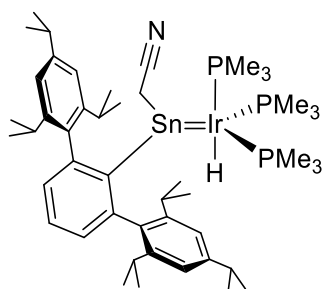
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (176.08 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.8 (s, *o*- $\underline{i\text{Pr-CH}_3}$ ), 24.2 (s, *p*- $\underline{i\text{Pr-CH}_3}$ ), 25.0–25.2 (m, *cis*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>3</sub>), 25.4 (dt,  $^1J_{\text{P(trans)-C}} = 33.1$  Hz,  $^3J_{\text{P(cis)-C}} = 3.4$  Hz, *trans*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>3</sub>), 26.4 (s, *o*- $\underline{i\text{Pr-CH}_3}$ ), 31.0 (s, *o*- $\underline{i\text{Pr-CH}}$ ), 34.4 (s, *p*- $\underline{i\text{Pr-CH}}$ ), 88.5 (s,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 121.2 (s, *m*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 125.6 (s, *p*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 126.1 (s, *m*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 126.6 (s, *o*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 127.0 (s, *m*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 133.2 (s, *p*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 142.0 (s, *i*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 142.9 (s, *i*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ), 146.7 (s, *p*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 147.1 (s, *o*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 147.5 (s, *o*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 159.1 (s,  $\underline{\text{O-C}}$ ), 159.5 (d,  $^3J_{\text{P(trans)-C}} = 26.9$  Hz, *i*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (161.97 MHz, 299.2 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-61.0$  (d + sat, 2P,  $^2J_{^{119/117}\text{Sn-P(cis)}} = 154.1$  Hz,  $^2J_{\text{P(cis)-P(trans)}} = 14.7$  Hz, *cis*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>3</sub>),  $-50.6$  (t + sat., 1P,  $^2J_{^{119}\text{Sn-P(trans)}} = \text{ca. } 2208.0$  Hz,  $^2J_{^{117}\text{Sn-P(trans)}} = 2108.2$  Hz,  $^2J_{\text{P(trans)-P(cis)}} = 14.7$  Hz, *trans*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ )<sub>3</sub>).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.89 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-239$  (dt,  $^2J_{\text{Sn-P(trans)}} = 2216$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P(cis)}} = 152$  Hz).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2036 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{61}\text{H}_{92}\text{IrO}_2\text{P}_3\text{Sn} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (%): C 58.46, H 7.70. Gefunden: C 58.69, H 7.34.

6.2.11 Synthese von  $\text{Ar}^*(\text{NCCH}_2)\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$  (**12**)

$\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (35.2 mg, 34.5  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (0.4 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Acetonitril (8.49 mg, 10.8  $\mu\text{L}$ , 207  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äq.) umgesetzt. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile der nun roten Lösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.5$  mL) coevaporiert. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung werden bei Raumtemperatur rote Kristalle von  $\text{Ar}^*(\text{NCCH}_2)\text{Sn}=\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3$  (**12**) (35.1 mg, 33.1  $\mu\text{mol}$ , 96 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -12.89 (q + sat., 1H,  $^2J_{\text{I}19/\text{I}17\text{Sn-H}}=187.0$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}}=22.2$  Hz, Ir-H), 1.16 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.7$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.31 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.9$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.32 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (d, 27H,  $^2J_{\text{P-H}}=8.4$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.56 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 2.87 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.9$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 3.28 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.7$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 7.18 (s, 4H, *m*- $\text{H}_{\text{trip}}$ ), 7.22–7.27 (m, 3H,  $1 \times p\text{-C}_6\text{H}_3 + 2 \times m\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

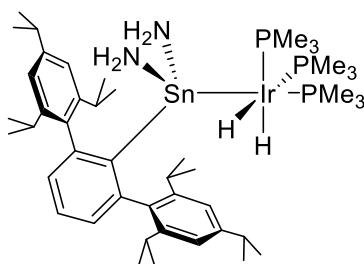
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 19.4 (q,  $^3J_{\text{P-C}}=5.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 22.7 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 23.4 (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 25.5 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 28.4 (dt,  $^1J_{\text{P-C}}=26.3$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}}=3.8$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.9 (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 33.6 (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 120.0 (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 122.3 (s,  $\text{N}\equiv\text{C}$ ), 124.9 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.7 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 137.8 (s, *i*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 143.6 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.0 (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 147.0 (s, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 170.8 (q,  $^3J_{\text{P-C}}=5.9$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -44.0 (br. s, 3P,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.99 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 585 (q,  $^2J_{\text{Sn-P}}=601$  Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2036 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ), 2206 ( $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{47}\text{H}_{79}\text{IrNP}_3\text{Sn}$  (%): C 53.16, H 7.50, N 1.32. Gefunden: C 53.59, H 6.98, N 1.33.

6.2.12 Synthese von  $\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**13**)

$\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (40.6 mg, 39.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in  $\text{Benzol-}d_6$  (0.4 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die dunkelbraune Lösung wird mit einem "freeze-pump-thaw"-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Ammoniak (1 atm) ersetzt. Nachdem die Lösung für acht Tage auf 45 °C erhitzt wurde, wird die hellorangefarbene Reaktionslösung in ein Gläschen überführt, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.5$  mL) coevaporiert. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung werden bei Raumtemperatur gelbe Kristalle von  $\text{Ar}^*(\text{H}_2\text{N})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**13**) (24.1 mg, 22.8  $\mu\text{mol}$ , 57 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz, 298.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -14.29 bis -13.50 (m, 2H, Ir-H), -0.30 (s + sat., 4H,  $^2J_{119/117\text{Sn-H}}=23.1$  Hz, N-H), 1.16 (d, 12H, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-H}}=6.7$  Hz), 1.23 (d, 9H,  $^2J_{\text{P(trans)-H}}=8.6$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29–1.36 (m, 30H,  $12 \times p\text{-Pr-CH}_3 + 18 \times \text{cis-P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.60 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 2.92 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=7.0$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 3.43 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.7$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 7.09–7.14 (m, 3H,  $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_3 + 1 \times p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.24 (s, 4H, *m*- $\text{H}_{\text{trip}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75.48 MHz, 298.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.7 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 24.1 (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0–25.5 (m, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.9 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 26.2 (dt,  $^1J_{\text{P(trans)-C}}=29.7$  Hz,  $^3J_{\text{P(cis)-C}}=3.6$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.8 (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 34.3 (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 120.4 (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 124.8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.6 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141.7 (s, *i*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 146.6 (s, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 146.7 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.9 (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 155.2 (d,  $^3J_{\text{P(trans)-C}}=20.5$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

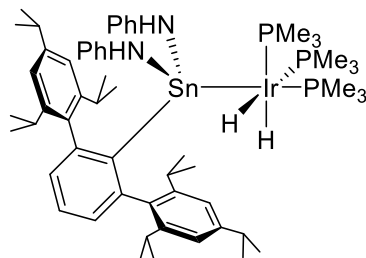
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (149.16 MHz, 298.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -59.0 (d + sat., 2P,  $^2J_{119\text{Sn-P(cis)}}=144.0$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-P(cis)}}=138.1$  Hz,  $^2J_{\text{P(cis)-P(trans)}}=15.6$  Hz, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), -53.2 (t + sat., 1P,  $^2J_{119\text{Sn-P(trans)}}=1882.3$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn-P(trans)}}=1798.7$  Hz,  $^2J_{\text{P(trans)-P(cis)}}=15.3$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (112.32 MHz, 299.2 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -132 (dt,  $^2J_{\text{Sn-P(trans)}}=1880$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P(cis)}}=141$  Hz).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2047 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ), 3628 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{45}H_{82}IrN_2P_3Sn + C_6H_{14}$  (%): C 53.68, H 8.48, N 2.45. Gefunden: C 54.26, H 7.90, N 1.89.

### 6.2.13 Synthese von $Ar^*(PhHN)_2Sn-Ir(H)_2(PMe_3)_3$ (**14**)



$Ar^*Sn\equiv Ir(PMe_3)_3$  (**4**) (40.0 mg, 39.2  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wird in Benzol (0.4 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Anilin (9.12 mg, 8.93  $\mu$ L, 97.9  $\mu$ mol, 2.50 Äq.) umgesetzt. Nachdem die Reaktionsmischung für vier Tage auf 50 °C erhitzt wurde, werden alle flüchtigen Bestandteile der nun blassgelben Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung werden bei –38 °C farblose Kristalle von  $Ar^*(PhHN)_2Sn-Ir(H)_2(PMe_3)_3$  (**14**) (30.4 mg, 25.2  $\mu$ mol, 64 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1H$ -NMR** (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = –14.49 bis –13.50 (m, 2H, Ir–H), 1.00 (d, 18H,  $^2J_{P(cis)-H}=7.4$  Hz, *cis*-P(CH $_3$ ) $_3$ ), 1.18 (d, 12H,  $^3J_{H-H}=6.7$  Hz, *o*-*i*Pr-CH $_3$ ), 1.23 (d, 9H,  $^2J_{P(trans)-H}=8.7$  Hz, *trans*-P(CH $_3$ ) $_3$ ), 1.40 (d, 12H,  $^3J_{H-H}=6.9$  Hz, *p*-*i*Pr-CH $_3$ ), 1.49 (d, 12H,  $^3J_{H-H}=6.7$  Hz, *o*-*i*Pr-CH $_3$ ), 2.59 (s + sat., 2H,  $^2J_{119/117Sn-H}=39.4$  Hz, N–H), 2.97 (sept, 2H,  $^3J_{H-H}=6.9$  Hz, *p*-Pr-CH), 3.47 (sept, 4H,  $^3J_{H-H}=6.3$  Hz, *o*-*i*Pr-CH), 6.40–6.56 (m, 6H,  $4\times o$ -C $_6$ H $_5$  +  $2\times p$ -C $_6$ H $_5$ ), 6.99–7.05 (m, 4H, *m*-C $_6$ H $_5$ ), 7.10–7.14 (m, 1H, *p*-C $_6$ H $_5$ ), 7.23–7.30 (m, 6H,  $4\times m$ -H $_{trip}$  +  $2\times m$ -C $_6$ H $_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.7 (s, *o*-*i*Pr-CH $_3$ ), 24.3 (s, *p*-*i*Pr-CH $_3$ ), 25.4–25.9 (m, *cis*-P(CH $_3$ ) $_3$ ), 25.9–26.3 (m, *trans*-P(CH $_3$ ) $_3$ ), 26.4 (s, *o*-*i*Pr-CH $_3$ ), 30.8 (s, *o*-*i*Pr-CH), 34.4 (s, *p*-*i*Pr-CH), 114.0 (s, *p*-C $_6$ H $_5$ ), 117.7 (s, *o*-C $_6$ H $_5$ ), 120.7 (s, *m*-C $_{trip}$ ), 125.2 (s, *p*-C $_6$ H $_3$ ), 128.1 (s, *m*-C $_6$ H $_5$ ), 132.0 (s, *m*-C $_6$ H $_3$ ), 141.4 (s, *i*-C $_{trip}$ ), 147.0 (s, *p*-C $_{trip}$ ), 147.1 (s, *o*-C $_6$ H $_3$ ), 147.6 (s, *o*-C $_{trip}$ ), 153.3 (s, *i*-C $_6$ H $_5$ ), 155.6 (d,  $^3J_{P(trans)-C}=20.1$  Hz, *i*-C $_6$ H $_3$ ).

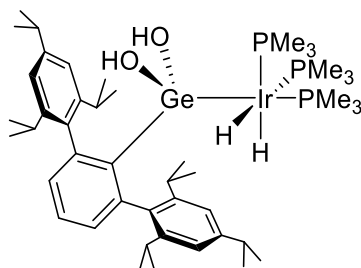
**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.46 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = –62.7 (d + sat., 2P,  $^2J_{119/117Sn-P(cis)}=140.5$  Hz,  $^2J_{P(cis)-P(trans)}=14.3$  Hz, *cis*-P(CH $_3$ ) $_3$ ), –53.9 (t + sat., 1P,  $^2J_{119Sn-P(trans)}=1982.8$  Hz,  $^2J_{117Sn-P(trans)}=1895.5$  Hz,  $^2J_{P(trans)-P(cis)}=14.6$  Hz, *trans*-P(CH $_3$ ) $_3$ ).

**$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR** (111.90 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = –231 (dt,  $^2J_{Sn-P(trans)}=1986$  Hz,  $^2J_{Sn-P(cis)}=139$  Hz).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2034 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ), 3370 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>57</sub>H<sub>90</sub>IrN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Sn (%): C 56.71, H 7.51, N 2.32. Gefunden: C 56.42, H 7.69, N 2.16.

#### 6.2.14 Synthese von Ar\*(HO)<sub>2</sub>Ge–Ir(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**15**)



Ar\*Ge≡Ir(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**3**) (50.0 mg, 51.3 μmol, 1.00 Äq.) und BaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (69.6 mg, 308 μmol, 6.00 Äq.) werden zusammen eingewogen, in THF (2.0 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur 14 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung werden bei Raumtemperatur farblose Kristalle von Ar\*(HO)<sub>2</sub>Ge–Ir(H)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**15**) (28.2 mg, 27.9 μmol, 54 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

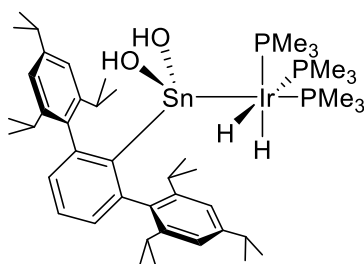
**<sup>1</sup>H-NMR** [700.21 MHz, 298.0 K, Benzol-*d*<sub>6</sub>]:  $\delta$  (ppm) –13.65 bis –13.39 (m, 2H, Ir–H), 1.02–1.05 (m, 2H, O–H), 1.16 (d, 12H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *o*-iPr–CH<sub>3</sub>), 1.19–1.22 (m, 9H, *trans*-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26–1.31 (m, 18H, *cis*-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.33 (d, 12H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *p*-iPr–CH<sub>3</sub>), 1.61 (d, 12H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *o*-iPr–CH<sub>3</sub>), 2.91 (sept, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *p*-iPr–CH), 3.39 (sept, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *o*-iPr–CH), 7.09–7.14 (m, 3H, 2 × *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> + 1 × *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.25 (s, 4H, *m*-H<sub>trip</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (176.08 MHz, 298.0 K, Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 23.4 (s, *o*-iPr–CH<sub>3</sub>), 24.2 (s, *p*-iPr–CH<sub>3</sub>), 24.3–24.7 (m, *cis*-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.7–25.9 (m, *trans*-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.9 (s, *o*-iPr–CH<sub>3</sub>), 31.1 (s, *o*-iPr–CH), 34.4 (s, *p*-iPr–CH), 120.5 (s, *m*-C<sub>trip</sub>), 124.8 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 132.0 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 140.9 (s, *i*-C<sub>trip</sub>), 144.6 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 146.9 (s, *p*-C<sub>trip</sub>), 147.1 (s, *o*-C<sub>trip</sub>), 152.3 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P(trans)-C</sub> = 23.1 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = –57.6 (t, 1P, <sup>2</sup>*J*<sub>P(trans)-P(cis)</sub> = 17.9 Hz, AB<sub>2</sub>, *trans*-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –57.3 (d, 2P, <sup>2</sup>*J*<sub>P(cis)-P(trans)</sub> = 16.1 Hz, AB<sub>2</sub>, *cis*-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2037 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ), 2057 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ), 3618 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>45</sub>H<sub>80</sub>GeIrO<sub>2</sub>P<sub>3</sub> (%): C 53.47, H 7.98. Gefunden: C 54.12, H 7.96.

6.2.15 Synthese von  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**16**)

$\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (50.0 mg, 49.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{BaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (66.5 mg, 294  $\mu\text{mol}$ , 6.00 Äq.) werden zusammen eingewogen, in THF (2.0 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten Methylcyclohexan-Lösung werden bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  blassgelbe Kristalle von  $\text{Ar}^*(\text{HO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**16**) (39.6 mg, 37.5  $\mu\text{mol}$ , 77 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-14.49$  bis  $-13.67$  (m, 2H, Ir- $\underline{\text{H}}$ ), 0.25 (d + sat., 2H,  $^2J_{119/117\text{Sn}-\text{H}} = 34.7$  Hz,  $^3J_{\text{P}(\text{trans})-\text{H}} = 1.6$  Hz, O- $\underline{\text{H}}$ ), 1.17 (d, 12H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 1.22 (d, 9H,  $^2J_{\text{P}(\text{trans})-\text{H}} = 8.9$  Hz,  $\text{trans}-\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 1.29–1.39 (m, 30H,  $18 \times \text{cis}-\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3 + 12 \times p$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 1.64 (d, 12H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 2.90 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$  Hz,  $p$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 3.40 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 7.13–7.17 (m, 3H,  $2 \times m$ - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3} + 1 \times p$ - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 7.25 (s, 4H,  $m$ - $\underline{\text{H}_{\text{trip}}}$ ).

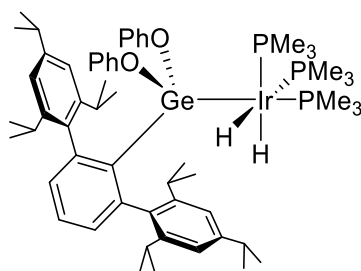
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.5 (s,  $o$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 24.1 (s,  $p$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 25.2–25.7 (m,  $\text{cis}-\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 25.8 (s,  $o$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 25.9–26.4 (m,  $\text{trans}-\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 30.9 (s,  $o$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 34.3 (s,  $p$ - $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 120.5 (s,  $m$ - $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 125.5 (s,  $p$ - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 131.1 (s,  $m$ - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 140.2 (s,  $i$ - $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 146.5 (s,  $o$ - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 147.0 (s,  $p$ - $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 147.3 (s,  $o$ - $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 155.8 (d,  $^3J_{\text{P}(\text{trans})-\text{C}} = 24.7$  Hz,  $i$ - $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-58.2$  (d + sat., 2P,  $^2J_{119\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 165.7$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 158.6$  Hz,  $^2J_{\text{P}(\text{cis})-\text{P}(\text{trans})} = 16.4$  Hz,  $\text{cis}-\underline{\text{P}}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ),  $-51.6$  (t + sat., 1P,  $^2J_{119\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2127.8$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2033.5$  Hz,  $^2J_{\text{P}(\text{trans})-\text{P}(\text{cis})} = 16.1$  Hz,  $\text{trans}-\underline{\text{P}}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (111.92 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-146$  (dt,  $^2J_{\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2129$  Hz,  $^2J_{\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 164$  Hz).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2036 ( $\nu_{\text{Ir}-\text{H}}$ ), 3620 ( $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{IrO}_2\text{P}_3\text{Sn}$  (%): C 51.14, H 7.63. Gefunden: C 51.65, H 7.13.

6.2.16 Synthese von  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**17**)

$\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**) (30.0 mg, 30.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Phenol (8.68 mg, 92.2  $\mu\text{mol}$ , 3.00 Äq.) werden zusammen eingewogen, bei Raumtemperatur in Benzol- $d_6$  (0.4 mL) gelöst und für fünf Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der blassgelben Reaktionslösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.7$  mL) coevaporiert. Farblose Kristalle von  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**17**) (23.1 mg, 19.9  $\mu\text{mol}$ , 65 %) werden aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

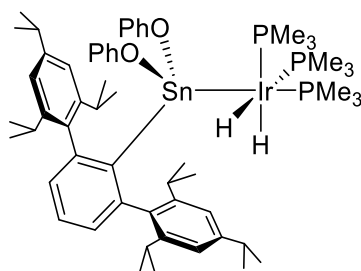
$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-13.80$  bis  $-13.22$  (m, 2H, Ir- $\underline{\text{H}}$ ),  $0.98$ – $1.07$  (m, 18H, *cis*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ ) $_3$ ),  $1.13$ – $1.24$  (m, 21H,  $12 \times o$ - $\text{Pr-CH}_3$  +  $9 \times \text{trans-P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ),  $1.29$ – $1.50$  (m, 24H,  $12 \times o$ - $\text{Pr-CH}_3$  +  $12 \times p$ - $\text{Pr-CH}_3$ ),  $2.99$  (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}$ ),  $3.2$ – $3.60$  (br. m, 4H, *o*- $\text{Pr-CH}$ ),  $6.40$ – $6.57$  (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.60$ – $6.70$  (m, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.97$ – $7.06$  (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.07$ – $7.13$  (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $7.19$ – $7.28$  (m, 6H,  $4 \times m$ - $\text{H}_{\text{trip}}$  +  $2 \times m$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $23.5$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $24.4$  (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $25.0$ – $25.4$  (m, *cis*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ ) $_3$ ),  $26.0$  (dt,  $^1J_{\text{P(}(\text{trans})\text{)-C}} = 30.9$  Hz,  $^3J_{\text{P(cis)-C}} = 3.5$  Hz, *trans*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ ) $_3$ ),  $26.6$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $30.8$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ),  $34.5$  (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ),  $117.7$  (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $120.6$  (br. s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ),  $122.0$  (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $125.3$  (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $127.8$  (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $133.1$  (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $142.5$  (s, *i*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ),  $145.8$  (m, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$  + *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $146.7$  (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ),  $154.1$  (d,  $^3J_{\text{P(}(\text{trans})\text{)-C}} = 21.5$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $160.5$  (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-62.4$  (d, 2P,  $^2J_{\text{P(cis)-P(trans)}} = 17.0$  Hz, *cis*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ ) $_3$ ),  $-58.1$  (t, 1P,  $^2J_{\text{P(trans)-P(cis)}} = 17.1$  Hz, *trans*-P( $\underline{\text{CH}_3}$ ) $_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2023 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ), 2050 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{57}\text{H}_{88}\text{GeIrO}_2\text{P}_3$  (%): C 58.86, H 7.63. Gefunden: C 59.35, H 7.55.

6.2.17 Synthese von  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**18**)

$\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (40.0 mg, 39.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Phenol (7.45 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ , 2.02 Äq.) werden zusammen eingewogen, bei Raumtemperatur in Benzol (1.0 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Reaktionslösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 1.5$  mL) coevaporiert. Farblose Kristalle von  $\text{Ar}^*(\text{PhO})_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**18**) (19.7 mg, 16.3  $\mu\text{mol}$ , 42 %) werden aus einer konzentrierten *n*-Pentan-Lösung bei  $-38$  °C erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-14.49$  bis  $-13.67$  (m, 2H, Ir- $\underline{\text{H}}$ ), 0.25 (d + sat., 2H,  $^2J_{119/117\text{Sn}-\text{H}} = 34.7$  Hz,  $^3J_{\text{P}(\text{trans})-\text{H}} = 1.6$  Hz, O- $\underline{\text{H}}$ ), 1.17 (d, 12H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 1.22 (d, 9H,  $^2J_{\text{P}(\text{trans})-\text{H}} = 8.9$  Hz, *trans*- $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 1.29–1.39 (m, 30H,  $18 \times \text{cis}-\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3 + 12 \times \text{p-Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 1.64 (d, 12H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 2.90 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$  Hz, *p*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 3.40 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 7.13–7.17 (m, 3H,  $2 \times \text{m}-\underline{\text{C}_6\text{H}_3} + 1 \times \text{p}-\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 7.25 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{H}_{\text{trip}}}$ ).

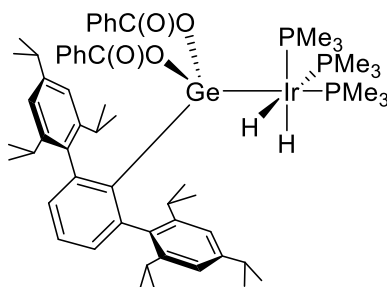
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.5 (s, *o*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 24.1 (s, *p*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 25.2–25.7 (m, *cis*- $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 25.8 (s, *o*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 25.9–26.4 (m, *trans*- $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 30.9 (s, *o*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 34.3 (s, *p*- $\text{Pr}-\underline{\text{CH}}$ ), 120.5 (s, *m*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 125.5 (s, *p*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 131.1 (s, *m*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 140.2 (s, *i*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 146.5 (s, *o*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ), 147.0 (s, *p*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 147.3 (s, *o*- $\underline{\text{C}_{\text{trip}}}$ ), 155.8 (d,  $^3J_{\text{P}(\text{trans})-\text{C}} = 24.7$  Hz, *i*- $\underline{\text{C}_6\text{H}_3}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-58.2$  (d + sat., 2P,  $^2J_{119\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 165.7$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 158.6$  Hz,  $^2J_{\text{P}(\text{cis})-\text{P}(\text{trans})} = 16.4$  Hz, *cis*- $\underline{\text{P}}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ),  $-51.6$  (t + sat., 1P,  $^2J_{119\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2127.8$  Hz,  $^2J_{117\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2033.5$  Hz,  $^2J_{\text{P}(\text{trans})-\text{P}(\text{cis})} = 16.1$  Hz, *trans*- $\underline{\text{P}}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-146$  (dt,  $^2J_{\text{Sn}-\text{P}(\text{trans})} = 2129$  Hz,  $^2J_{\text{Sn}-\text{P}(\text{cis})} = 164$  Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2036 ( $\nu_{\text{Ir}-\text{H}}$ ), 3620 ( $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{IrO}_2\text{P}_3\text{Sn}$  (%): C 51.14, H 7.63. Gefunden: C 51.65, H 7.13.

6.2.18 Synthese von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**19**)

$\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**) (41.6 mg, 42.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Benzoesäure (10.5 mg, 86.2  $\mu\text{mol}$ , 2.02 Äq.) werden zusammen eingewogen und auf  $-38^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Feststoffe werden in kaltem Toluol- $d_8$  (0.4 mL,  $-38^\circ\text{C}$ ) gelöst und die Reaktionsmischung für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose Rückstand wird mit einer 1:1-Mischung von *n*-Hexan und Diethylether extrahiert und das Extrakt bei  $-38^\circ\text{C}$  mit leicht geöffnetem Deckel zur Kristallisation gelagert. Durch langsames Verdampfen der Lösungsmittelmischung werden farblose, zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet Kristalle von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Ge}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**19**) (35.5 mg, 29.1  $\mu\text{mol}$ , 68 %) erhalten.

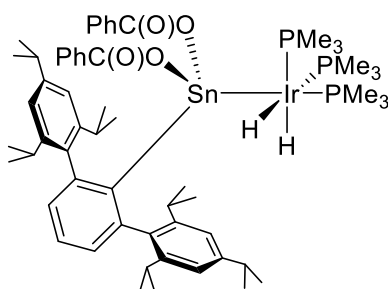
$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz, 333.1 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-13.82$  bis  $-13.49$  (m, 2H, Ir- $\underline{\text{H}}$ ), 1.11 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.14–1.20 (m, 21H,  $12 \times p$ - $\text{Pr-CH}_3$  +  $9 \times \text{trans-P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.37–1.47 (m, 30H,  $12 \times o$ - $\text{Pr-CH}_3$  +  $18 \times \text{cis-P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.91 (br. m, 2H, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 3.39 (br. m, 4H, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 6.86–6.90 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.98 (br. s, 4H, *m*- $\underline{\text{H}}_{\text{trip}}$ ), 7.02–7.06 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.11–7.18 (m, 6H,  $4 \times m$ - $\text{C}_6\text{H}_5$  +  $2 \times p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.92–7.99 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, 333.2 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.1 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 23.6 (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 23.7–24.0 (m, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.5 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 26.5 (dt,  $^1J_{\text{P(trans)-C}} = 32.0$  Hz,  $^3J_{\text{P(cis)-C}} = 3.4$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.8 (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 33.6 (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 120.2 (s, *m*- $\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 124.4 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 126.9 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.3 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$  + *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.4 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 135.4 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 141.6 (s, *i*- $\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 144.8 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 145.6 (s, *p*- $\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 146.9 (s, *o*- $\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 147.9 (d,  $^3J_{\text{P(trans)-C}} = 23.3$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 167.1 (s,  $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, 333.3 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-59.7$  (br. s, 2P, *cis*- $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-55.6$  (t, 1P,  $^2J_{\text{P(trans)-P(cis)}} = 14.5$  Hz, *trans*- $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1657 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1670 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 2073 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{59}\text{H}_{88}\text{GeIrO}_4\text{P}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}$  (%): C 59.81, H 7.88. Gefunden: C 59.75, H 7.53.

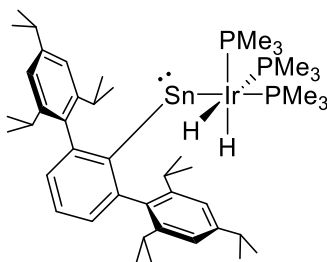
6.2.19 Synthese von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**20**)

$\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (40.0 mg, 39.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Benzoesäure (9.66 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ , 2.02 Äq.) werden zusammen eingewogen und auf  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Feststoffe werden in kaltem Toluol (1.0 mL,  $-38\text{ }^\circ\text{C}$ ) und *n*-Pentan (1.0 mL,  $-38\text{ }^\circ\text{C}$ ) gelöst und die Reaktionsmischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit kaltem Diethylether ( $2 \times 2.0\text{ mL}$ ,  $-38\text{ }^\circ\text{C}$ ) gewaschen.  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**20**) (37.4 mg, 29.6  $\mu\text{mol}$ , 75 %) wird als farbloser Feststoff erhalten. Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei  $-38\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**20**) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

Eine vollständige Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie ist wegen starker Verbreiterung der Signale in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur nicht möglich. Bei einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  können scharfe Signale beobachtet werden. Da bei erhöhten Temperaturen eine schnelle Zersetzung von  $\text{Ar}^*\{\text{PhC}(\text{O})\text{O}\}_2\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**20**) beobachtet wird, ist auch bei dieser Temperatur keine vollständige Charakterisierung messbar.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1649 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 2025 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{59}\text{H}_{88}\text{IrO}_4\text{P}_3\text{Sn}$  (%): C 56.01, H 7.01. Gefunden: C 56.17, H 7.34.

6.2.20 Synthese von  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**21**)

$\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (35.0 mg, 34.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in  $\text{Benzol-}d_6$  (0.4 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die dunkelbraune Lösung wird mit einem "freeze-pump-thaw"-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Wasserstoff (1 atm) ersetzt. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird die grüne Reaktionslösung in ein Gläschen überführt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung werden bei Raumtemperatur grüne Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Sn}-\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**21**) (32.3 mg, 31.5  $\mu\text{mol}$ , 92 %) erhalten. Diese sind allerdings aufgrund von Phasenumwandlungen bei niedrigen Temperaturen nicht zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet. Auch Kristalle aus *n*-Pentan, Toluol, Diethylether und Methylcyclohexan können nicht vermessen werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.11 MHz, 300.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-12.94$  bis  $-12.49$  (m, 2H, Ir-H), 0.91–1.00 (m, 18H, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.22–1.29 (m, 24H,  $12 \times o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3 + 12 \times p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.43 (d, 9H,  $^2J_{\text{P(}^{\text{trans}}\text{)-H}} = 7.4$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.54 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.80 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *p*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 3.65 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *o*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 7.07 (s, 4H, *m*- $\text{H}_{\text{trip}}$ ), 7.26–7.33 (m, 3H,  $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_3 + 1 \times p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.62 MHz, 300.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.4–23.8 (m, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.2 (s, *p*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.2 (br. s, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 26.7 (s, *o*- $^i\text{Pr-CH}_3$ ), 28.4 (dt,  $^1J_{\text{P(}^{\text{trans}}\text{)-C}} = 20.3$  Hz,  $^3J_{\text{P(}^{\text{cis}}\text{)-C}} = 3.4$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.8 (s, *o*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 34.4 (s, *p*- $^i\text{Pr-CH}$ ), 120.9 (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 124.8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.4 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 136.8 (s, *i*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 142.9 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.6 (s, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 147.0 (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 192.8 (dt,  $^3J_{\text{P(}^{\text{trans}}\text{)-C}} = 9.7$  Hz,  $^3J_{\text{P(}^{\text{cis}}\text{)-C}} = 5.8$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 300.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-61.0$  (d, 2P,  $^2J_{\text{P(}^{\text{cis}}\text{)-P(}^{\text{trans}}\text{)}} = 13.8$  Hz, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 8.2 (t + sat., 1P,  $^2J_{^{119/117}\text{Sn-P(}^{\text{trans}}\text{)}} = \text{ca. } 280$  Hz,  $^2J_{\text{P(}^{\text{trans}}\text{)-P(}^{\text{cis}}\text{)}} = 13.8$  Hz, *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

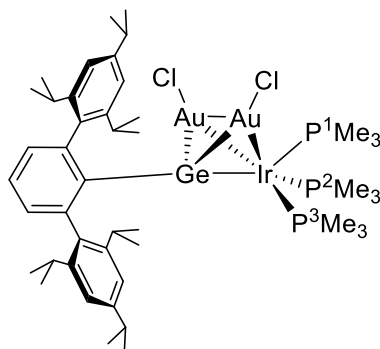
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (112.32 MHz, 300.0 K,  $\text{Benzol-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 3539 (br. d,  $^2J_{\text{Sn-P(}^{\text{trans}}\text{)}} = 303$  Hz, FWHH = 270 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2025 ( $\nu_{\text{Ir-H}}$ ).

UV/Vis (*n*-Pentan,  $c = 0.043 \text{ mmol L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 721 (298), 381 (1408), 325 (1628).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{78}\text{IrP}_3\text{Sn}$  (%): C 52.84, H 7.69. Gefunden: C 53.34, H 7.56.

### 6.2.21 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}(\mu^2\text{-AuCl})_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**22**)



$\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**) (30.0 mg, 30.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  (39.3 mg, 76.9  $\mu\text{mol}$ , 2.50 Äq.) werden zusammen eingewogen, in Benzol (0.5 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei sich die zuvor dunkelviolette Reaktionsmischung orange färbt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan ( $2 \times 1.0 \text{ mL}$ ) gewaschen. Aus einer konzentrierten Toluol-Lösung werden bei  $-38^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Ge}(\mu^2\text{-AuCl})_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**22**) (719.1 mg, 13.3  $\mu\text{mol}$ , 43 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind. Das durch Kristallisation aufgereinigte Produkt enthält stets Reste von Triphenylphosphan, die selbst durch mehrfaches Waschen und Umkristallisation nicht vollständig entfernt werden können.

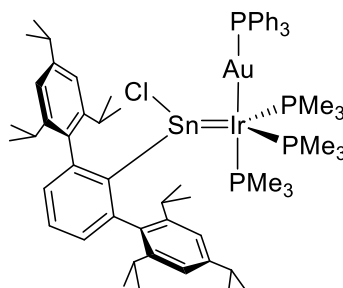
$^1\text{H-NMR}$  (700.21 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.11 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.16–1.19 (m, 18H,  $\text{P}^{2/3}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.44 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.51 (s, 9H,  $^2J_{\text{P1-H}} = 9.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}^1(\text{CH}_3)_3$ ), 1.72 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 3.09 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 3.20 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 6.87–6.90 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.02–7.04 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit einem Signal des Triphenylphosphans), 7.31 (s, 4H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (176.09 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 24.5 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.7 (m,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.4 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 25.7 (d,  $^1J_{\text{P1-C}} = 31.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}^1(\text{CH}_3)_3$ ), 28.3 (d,  $^1J_{\text{P2/3-C}} = 37.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}^{2/3}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.1 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 34.5 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 122.1 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 125.3 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 132.4 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 136.3 (s,  $i\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 144.0 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 146.5 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 149.7 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 152.7 (d,  $^3J_{\text{P1-C}} = 26.4 \text{ Hz}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-43.0$  (s, 1P,  $\text{P}^1(\text{CH}_3)_3$ ),  $-41.3$  (s, 2P,  $\text{P}^{2/3}(\text{CH}_3)_3$ ).

**Elementaranalyse:** Aufgrund der nicht abtrennbaren Triphenylphosphanreste konnte keine passende Elementaranalyse erhalten werden.

### 6.2.22 Synthese von $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{PMe}_3)_3$ (**23**)



Eine Suspension von  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  (15.3 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in kaltem Toluol (0.3 mL,  $-38^\circ\text{C}$ ) wird unter Rühren tropfenweise zu einer kalten Lösung von  $\text{Ar}^*\text{Sn}=\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (30.5 mg, 29.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in Toluol (0.5 mL,  $-38^\circ\text{C}$ ) zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether ( $2 \times 0.3$  mL) extrahiert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und die Lösung bei  $-38^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gelagert.  $\text{Ar}^*\text{ClSn}=\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{PMe}_3)_3$  (**23**) (26.2 mg, 17.3  $\mu\text{mol}$ , 58 %) wird in Form roter Kristalle erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.14 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 1.33 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 1.44–1.56 (m, 39H,  $12 \times o$ - $i$ -Pr-CH $_3$  +  $27 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.92 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr-CH), 3.63 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr-CH), 7.01–7.13 (m, 9H,  $6 \times m$ -C $_6$ H $_5$  +  $3 \times p$ -C $_6$ H $_5$ ), 7.22 (s, 4H,  $m$ -H $_{\text{trip}}$ ), 7.25–7.27 (m, 1H,  $p$ -C $_6$ H $_5$ ), 7.33–7.36 (m, 2H,  $m$ -C $_6$ H $_5$ ), 7.53–7.66 (m, 6H,  $o$ -C $_6$ H $_5$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.62 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 24.2 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 24.4 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 26.3 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH $_3$ ), 30.5 (s,  $o$ - $i$ -Pr-CH), 32.6–32.9 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5 (s,  $p$ - $i$ -Pr-CH), 120.7 (s,  $m$ -C $_{\text{trip}}$ ), 125.2 (s,  $p$ -C $_6$ H $_5$ ), 128.3 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9.9$  Hz,  $m$ -C $_6$ H $_5$ ), 129.9 (s,  $p$ -C $_6$ H $_5$ ), 131.6 (s,  $m$ -C $_6$ H $_5$ ), 133.6 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 21.5$  Hz,  $i$ -C $_6$ H $_5$ ), 134.3 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 14.6$  Hz,  $o$ -C $_6$ H $_5$ ), 138.7 (s,  $i$ -C $_{\text{trip}}$ ), 143.4 (s,  $o$ -C $_6$ H $_5$ ), 147.7 (s,  $o$ -C $_{\text{trip}}$ ), 147.8 (s,  $p$ -C $_{\text{trip}}$ ), 179.1 (s,  $i$ -C $_6$ H $_3$ , gefunden im 2D-NMR-Spektrum).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-39.7$  (d + sat., 3P,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 613.7$  Hz,  $^3J_{\text{P-P}} = 35.3$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 51.9 (q, 1P,  $^3J_{\text{P-P}} = 35.3$  Hz,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (111.97 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 445 (q,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 633$  Hz).

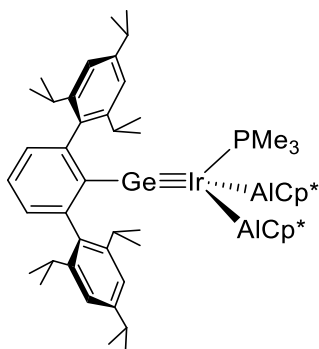
**$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR** (242.92 MHz, 298.0 K, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] = -62.3 (ddd, 2P,  $^2J_{\text{P1/2-P3}}$  = 25.5 Hz,  $^2J_{\text{P1/2-P4}}$  = 12.8 Hz,  $^3J_{\text{P1/2-P5}}$  = 12.8 Hz,  $\text{P}^{1/2}(\text{CH}_3)_3$ , -41.6 (dtd, 1P,  $^2J_{\text{P3-P4}}$  = 136.4 Hz,  $^2J_{\text{P3-P1/2}}$  = 25.6 Hz,

$^2J_{P3-P5} = 8.9$  Hz,  $\underline{P}^3(\text{CH}_3)_3$ , 24.1 (ddt + sat., 1P,  $^3J_{119/117\text{Sn-P5}} = 1120.9$  Hz,  $^3J_{P5-P1/2} = 12.7$  Hz,  $^3J_{P5-P3} = 8.8$  Hz,  $^3J_{P5-P4} = 8.8$  Hz,  $\underline{P}^5(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , 42.6 (dtd, 1P,  $^2J_{P4-P3} = 136.4$  Hz,  $^2J_{P4-P1/2} = 12.9$  Hz,  $^3J_{P4-P5} = 8.8$  Hz,  $\underline{P}^4(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.97 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 524 (d,  $^3J_{\text{Sn-P5}} = 1142$  Hz).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{83}\text{H}_{114}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{IrP}_5\text{Sn} + \text{C}_6\text{H}_{14}$  (%): C 50.22, H 6.06. Gefunden: C 50.53, H 6.55.

### 6.2.24 Synthese von $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlCp}^*)_2$ (**25**)



$\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**3**) (38.2 mg, 39.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (19.1 mg, 29.4 mmol, 0.75 Äq.) werden zusammen in einem *J. Young* NMR-Röhrchen eingewogen und in Benzol- $d_6$  (0.5 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für drei Tage auf 45 °C erhitzt und regelmäßig geschüttelt. Anschließend wird die Lösung in ein Gläschen transferiert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.5$  mL) gewaschen und anschließend mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.8$  mL) extrahiert. Nachdem das Extrakt filtriert wurde, werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei -38 °C dunkelviolette Kristalle von  $\text{Ar}^*\text{Ge}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{AlCp}^*)_2$  (**25**) (38.1 mg, 33.2  $\mu\text{mol}$ , 85 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.21 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.37 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.48 (d, 9H,  $^2J_{\text{P-H}} = 9.4$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.60 (d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.87 (s, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 2.93 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 3.14 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 6.96–7.01 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.12–7.15 (1H, m, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , überlagert mit dem Signal des Benzol- $d_6$ ), 7.18 (s, 4H, *m*- $\text{H}_{\text{trip}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 10.9 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 24.3 (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 25.0 (m, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 25.7 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 30.9 (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 34.3 (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 40.1 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 27.9$  Hz,

$\text{P}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ , 113.4 (s,  $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 120.9 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 126.7 (s,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 129.5 (s,  $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 137.0 (s,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 142.1 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ), 146.8 (s,  $o\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 147.6 (s,  $p\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ), 169.2 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.8$  Hz,  $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$ ).

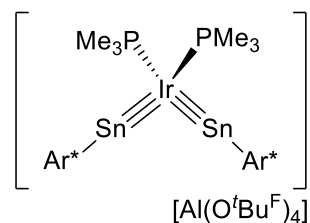
$^{27}\text{Al}$ -NMR: Kein Signal gefunden.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -43.8 (s,  $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_3$ ).

UV/Vis ( $n$ -Pentan,  $c = 0.037$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 531 (5187), 394 (12398), 276 (38236).

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{59}\text{H}_{88}\text{Al}_2\text{GeIrP}$  (%): C 61.78, H 7.73. Gefunden: C 62.01, H 8.17.

### 6.2.25 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$ (26a)



$[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  (38.7 mg, 32.2  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (68.1 mg, 64.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden zusammen eingewogen, in Benzol- $d_6$  (0.2 mL) und *ortho*-Difluorbenzol (0.5 mL) suspendiert und gerührt, bis alle Feststoffe gelöst sind und die Lösung eine orange Farbe angenommen hat. Die Lösung des *in situ* generierten  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  wird bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer gerührten Lösung von  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (65.7 mg, 64.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq) in *ortho*-Difluorbenzol (0.3 mL) zugegeben. Nach einer Stunde werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 1.0$  mL) coevaporiert und anschließend mit *n*-Pentan ( $3 \times 1.0$  mL) gewaschen. Aus einer konzentrierten, mit *n*-Pentan überschichteten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung werden bei Raumtemperatur braune Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}})_4]$  (**26a**) (114 mg, 45.6  $\mu\text{mol}$ , 71 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H}$ -NMR (600.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 1.07 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.18–1.22 (m, 42H,  $24 \times o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3 + 18 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.31 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 2.76 (sept, 8H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 2.88 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 7.09–7.11 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.11 (m, 8H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ), 7.19–7.23 (m, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 23.8 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.3 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ), 30.7 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 34.3 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ), 34.9–35.2 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ),

79.7 (br. m,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ ), 121.9 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 121.9 (d,  $^1J_{\text{F-C}} = 292.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ ), 130.4 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 131.6 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 133.8 (s,  $i\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 142.6 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.3 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 150.3 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ), 191.2 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (564.63 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = -74.9 (s,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ ).

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (156.38 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 35.3 (s,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$ ).

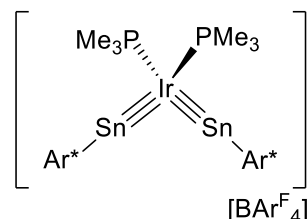
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = -33.2 (s + sat. ( $\text{Sn}_2$ ), 2P,  $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 248.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (224.04 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 1253 (br. t + sat., 2Sn,  $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}} = \text{ca. } 3625 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{Sn-P}} = \text{ca. } 248 \text{ Hz}$ ).

**UV/Vis** (*ortho*-Difluorbenzol,  $c = 0.07 \text{ mmol L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\varepsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 481 (4490).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{94}\text{H}_{116}\text{AlF}_{36}\text{IrO}_4\text{P}_2\text{Sn}_2$  (%): C 44.94, H 4.65. Gefunden: C 44.93, H 4.42.

## 6.2.26 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (26b)



$[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$  (15.9 mg, 13.2  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) und  $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (25.2 mg, 26.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) werden zusammen eingewogen, in Benzol- $d_6$  (0.1 mL) und *ortho*-Difluorbenzol (0.1 mL) suspendiert und gerührt, bis alle Feststoffe gelöst sind und die Lösung eine orange Farbe angenommen hat. Die Lösung des *in situ* generierten  $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu^2\text{-C}_6\text{D}_6)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  wird bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer gerührten Lösung von  $\text{Ar}^*\text{Sn}\equiv\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$  (**4**) (27.0 mg, 26.4  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in *ortho*-Difluorbenzol (0.3 mL) zugegeben. Nach einer Stunde werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der braune Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 1.0 \text{ mL}$ ) coevaporiert und anschließend mit *n*-Pentan ( $3 \times 1.0 \text{ mL}$ ) gewaschen. Aus einer konzentrierten, mit *n*-Hexan überschichteten *ortho*-Difluorbenzol-

Lösung werden bei  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  braune Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**26b**) (33.7 mg, 14.0  $\mu\text{mol}$ , 53 %) erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.11 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 1.06 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.15 (d, 18H,  $^2J_{\text{P-H}} = 10.5\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ , *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.29 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ , *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 2.76 (sept, 8H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$ , *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 2.87 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$ , *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 7.08–7.13 (m, 12H,  $8 \times m\text{-H}_{\text{trip}} + 4 \times m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.19–7.23 (m, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.63 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-H}$ ), 8.31–8.36 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-H}$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.37 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-6.0$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ).

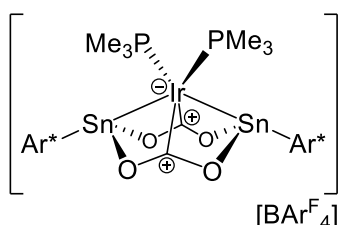
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.62 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 23.8 (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 24.3 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 24.6 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 30.7 (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 34.3 (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 34.9–35.2 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 117.5 (br. s, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 121.8 (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 124.8 (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 272.4\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 129.5 (q,  $^2J_{\text{F-C}} = 32.2\text{ Hz}$ , *m*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 130.4 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.6 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 133.8 (s, *i*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 135.0 (s, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 142.6 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 147.3 (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 150.3 (s, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 162.4 (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 49.8\text{ Hz}$ , *i*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 191.1 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.43 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-62.4$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, 299.2 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-33.2$  (s + sat. ( $\text{Sn}_2$ ), 2P,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 237.9\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (224.07 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 1255 (br. s, 2Sn, FWHH = 736 Hz).

## 6.2.27 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'-CO}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**27b**)



$[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**26b**) (65.1 mg, 27.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol- $d_6$  (0.4 mL) und *ortho*-Difluorbenzol (0.1 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die braune Lösung wird mit einem “freeze-pump-thaw”-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Kohlenstoffdioxid (1 atm) ersetzt. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur wird die nun rote Reaktionslösung in ein Gläschen überführt, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck

entfernt und der Rückstand mit Diethylether ( $2 \times 0.4$  mL) coevaporiert. Das Rohprodukt wird mit einer 1:10-Mischung von *ortho*-Difluorbenzol und *n*-Heptan extrahiert, das Filtrat mit *n*-Heptan (0.1 mL) überschichtet und der Ansatz bei Raumtemperatur für zwei Tage gelagert, nach denen  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**27b**) (26.1 mg, 22.2  $\mu\text{mol}$ , 78 %) in Form roter Kristalle erhalten wird. Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^3\text{-}\eta^3\text{-}\kappa^3\text{-O,C,O'}\text{-CO}_2)_2][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu}^{\text{F}}_4)_4]$  (**27a**), die analog erhalten werden können, sind zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet.

**$^1\text{H}$ -NMR** (600.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 0.97 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.19–1.21 (d, 18H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.22 (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.9$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 1.28 (s, 24H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.9$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 2.65 (sept, 8H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.8$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 2.86 (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.8$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 7.07–7.10 (m, 12H,  $8 \times m\text{-H}_{\text{trip}} + 4 \times m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.29–7.32 (m, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.56 (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-H}$ ), 8.22–8.24 (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-H}$ ).

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (96.29 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = –6.1 (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.93 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = 22.7–22.9 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.7 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 24.0 (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 25.5 (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ), 31.5 (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ), 34.8 (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ), 117.9 (br. s, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 121.9 (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 125.3 (q,  $^1J_{\text{F-C}}=272.0$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 130.0 (q,  $^2J_{\text{F-C}}=31.5$  Hz, *m*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 130.7 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.4 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 135.4–135.5 (m, *i*- $\text{C}_{\text{trip}} + o\text{-BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 142.0 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 147.3 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 148.4 (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 150.8 (s, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ), 162.9 (q,  $^1J_{\text{C-B}}=49.8$  Hz, *i*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ), 199.0 (m, AA'X-Spinsystem,  $^2J_{\text{P-C}}=91.0$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}}=23.6$  Hz,  $^2J_{\text{P-C}}=-8.4$  Hz, Ir- $\text{C}$ ).

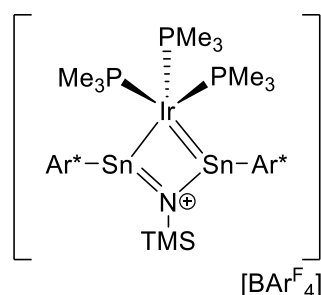
**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (282.37 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = –62.8 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = –54.9 (s + sat. ( $\text{Sn}_2$ ), 2P,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}}=67.1$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (223.68 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] = –692 (br. t + sat., 2Sn,  $^2J_{119\text{Sn-117Sn}}=14466$  Hz,  $^2J_{\text{Sn-P}}=\text{ca. } 63$  Hz).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1221, 1242, 1279, 1301 ( $\nu_{\text{CO}_2}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{BF}_{24}\text{IrO}_4\text{P}_2\text{Sn}_2$  (%): C 53.88, H 5.17. Gefunden: C 53.77, H 4.96.

6.2.28 Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^2\text{-N-TMS})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**28**)

$[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**26b**) (38.1 mg, 15.8  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol- $d_6$  (0.4 mL) und *ortho*-Difluorbenzol (0.1 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Trimethylphosphan (9.78  $\mu\text{L}$ , 94.9 mmol, 6.00 Äq.) versetzt. Trimethylsilyl-Azid (33.6  $\mu\text{L}$  einer 10 Vol.-%-Lösung in Benzol- $d_6$ , 25.3  $\mu\text{mol}$ , 1.60 Äq.) wird zu der Reaktionsmischung gegeben, diese für eine Stunde gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile der nun olivgrünen Lösung entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.3$  mL) coevaporiert und anschließend mit *n*-Pentan gewaschen ( $3 \times 0.3$  mL). Aus einer konzentrierten *ortho*-Difluorbenzol-Lösung, die mit einem Tropfen Diethylether versetzt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet wird, werden bei  $-38$  °C olivgrüne Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{SnAr}^*)_2(\mu^2\text{-N-TMS})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**28**) (26.0 mg, 9.78  $\mu\text{mol}$ , 62 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz, 273.0 K, Toluol- $d_8$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-0.63$  (br. s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $0.83\text{--}0.91$  (br. m, 12H, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $0.91\text{--}1.00$  (br. m, 39H,  $27 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3 + 12 \times \text{o-Pr-CH}_3$ ),  $1.19$  (br. d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $1.26$  (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $1.31$  (br. d, 12H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $2.31\text{--}2.75$  (br. m, 4H, *o*- $\text{Pr-CH}$ ),  $2.78\text{--}2.92$  (m, 8H,  $4 \times \text{o-Pr-CH} + 4 \times \text{p-Pr-CH}$ ),  $6.98\text{--}7.01$  (m, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $7.03\text{--}7.06$  (br. m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , überlappt mit einem Signal des Toluol- $d_8$ , gefunden im 2D-NMR-Spektrum),  $7.09\text{--}7.14$  (br. m, 8H, *m*- $\text{H}_{\text{trip}}$ ),  $7.52$  (br. s, 4H, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-H}$ ),  $8.23\text{--}8.25$  (br. m, 8H, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-H}$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (192.55 MHz, 273.0 K, Toluol- $d_8$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-6.0$  (s,  $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.92 MHz, 273.0 K, Toluol- $d_8$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $4.8$  (br. s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $23.7$  (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $23.8$  (br. s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $24.0$  (s, *p*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $25.6$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $26.1$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}_3$ ),  $29.3\text{--}29.5$  (br. m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ),  $30.4$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ),  $30.7$  (s, *o*- $\text{Pr-CH}$ ),  $34.5$  (s, *p*- $\text{Pr-CH}$ ),  $117.5$  (s, *p*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ),  $122.1$  (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ),  $122.3$  (s, *m*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ),  $124.8$  (q,  $^1J_{\text{F-C}} = 272.9$  Hz,  $\text{CF}_3$ ),  $127.5$  (br. s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ , überlappt mit einem Signal des Toluol- $d_8$ , gefunden im 2D-NMR-Spektrum),  $129.5$  (q,  $^2J_{\text{F-C}} = 30.9$  Hz, *m*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ),  $135.0$  (s, *o*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ),  $135.3$  (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $137.2$  (s, *i*- $\text{C}_{\text{trip}}$ , überlappt mit einem Signal des Toluol- $d_8$ , gefunden im 2D-NMR-Spektrum),  $144.6$  (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $147.1$  (s, *o*- $\text{C}_{\text{trip}}$ ),  $149.7$  (s, *p*- $\text{C}_{\text{trip}}$ , gefunden im 2D-NMR-Spektrum),  $162.4$  (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 49.4$  Hz, *i*- $\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}$ ),  $196.1$  (br. s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (564.63 MHz, 273.0 K, Toluol- $d_8$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-62.4$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (119.23 MHz, 273.0 K, Toluol- $d_8$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $1.2$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

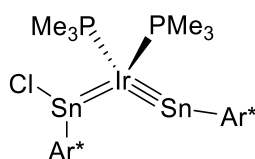
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121.49 MHz, 298.0 K, Toluol- $d_8$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $-52.2$  (s + sat. ( $\text{Sn}_2$ ),  $3\text{P}$ ,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}} = 491.1$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (112.03 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$  + *ortho*-Difluorbenzol):  $\delta$  [ppm] =  $619$  (br. s).

**UV/Vis** (*ortho*-Difluorbenzol,  $c = 0.055$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) =  $680$  (2899),  $448$  (7475).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{116}\text{H}_{146}\text{BF}_{24}\text{IrNP}_3\text{SiSn}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$  (%): C 55.13, H 6.07, N 0.53.  
Gefunden: C 55.22, H 5.76, N 0.56.

## 6.2.29 Synthese von $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$ (**29**)



$[(\text{Ar}^*\text{Sn})_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (40.8 mg,  $16.9 \mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Benzol (0.3 mL) und *ortho*-Difluorbenzol (0.1 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]\text{Cl}$  (4.94 mg,  $17.8 \mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) umgesetzt. Nach zehn Minuten werden alle flüchtigen Bestandteile der nun roten Reaktionslösung unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan ( $2 \times 0.5$  mL) coevaporiert. Anschließend wird mit *n*-Pentan ( $2 \times 1.0$  mL) extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung werden bei  $-38^\circ\text{C}$  rote Kristalle von  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{SnClAr}^*)(\text{SnAr}^*)$  (**29**) (25.1 mg,  $15.9 \mu\text{mol}$ , 94 %) erhalten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet sind.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.13 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $1.16$  (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}_3}$ ),  $1.30$ – $1.35$  (m, 18H,  $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ),  $1.37$  (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}_3}$ ),  $1.49$  (d, 24H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}_3}$ ),  $2.95$  (sept, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}}$ ),  $3.26$  (sept, 8H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $o$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}}$ ),  $7.20$  (s, 8H,  $m$ - $\underline{\text{H}}_{\text{trip}}$ ),  $7.21$ – $7.27$  (m, 6H,  $4 \times m$ - $\text{C}_6\underline{\text{H}_3} + 2 \times p$ - $\text{C}_6\underline{\text{H}_3}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.48 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $24.3$  (s,  $p$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}_3}$ ),  $24.4$  (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}_3}$ ),  $25.7$  (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}_3}$ ),  $30.6$  (s,  $o$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}}$ ),  $34.5$  (s,  $p$ - $i$ -Pr- $\underline{\text{CH}}$ ),  $35.1$ – $35.8$  (m,  $\text{P}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ),  $121.2$  (s,  $m$ - $\underline{\text{C}}_{\text{trip}}$ ),  $126.6$

(s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 131.2 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 136.7 (s, *i*-C<sub>trip</sub>), 143.1 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 147.2 (s, *o*-C<sub>trip</sub>), 148.4 (s, *p*-C<sub>trip</sub>), 184.6 (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

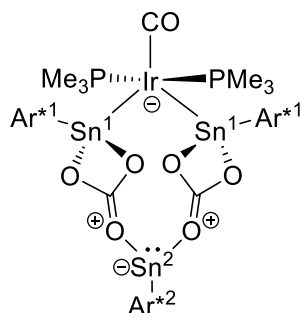
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.49 MHz, 298.0 K, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ [ppm] = -32.7 (s + sat., 2P, <sup>2</sup>J<sub>119/117Sn-P</sub> = 292.0 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR: Kein Signal gefunden.

UV/Vis (*n*-Pentan, c = 0.056 mmol·L<sup>-1</sup>): λ [nm] (ε [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 457 (13311).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>78</sub>H<sub>116</sub>ClIrP<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (%): C 59.26, H 7.40. Gefunden: C 59.63, H 7.08.

### 6.2.30 Synthese von (Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)Ir(SnAr<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>{(μ-η<sup>2</sup>-κ<sup>2</sup>-O,O'-O<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>SnAr<sup>\*</sup>} (30)



(Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(SnClAr<sup>\*</sup>)(SnAr<sup>\*</sup>) (**29**) (44.0 mg, 27.8 μmol, 1.00 Äq.) wird in Benzol-*d*<sub>6</sub> (0.4 mL) und gelöst und in ein *J. Young* NMR-Röhrchen transferiert. Die rote Lösung wird mit einem "freeze-pump-thaw"-Zyklus entgast und die Atmosphäre des NMR-Röhrchens durch Kohlenstoffdioxid (1 atm) ersetzt. Nach sieben Tagen bei Raumtemperatur, in denen die Probe zwei weitere Male mit Kohlenstoffdioxid begast wurde, wird die nun violette Reaktionslösung in ein Gläschen überführt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus einer konzentrierten Benzol-Lösung werden bei Raumtemperatur blassgrüne, zur röntgendiffraktometrischen Analyse geeignet Kristalle von (Me<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(OC)Ir(SnAr<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>{(μ-η<sup>2</sup>-κ<sup>2</sup>-O,O'-O<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>SnAr<sup>\*</sup>} (**30**) (17.3 mg, 7.54 μmol, 54 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, 298.0 K, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ [ppm] = 0.90–0.95 (m, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.96–1.02 (m, 12H, *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup>), 1.01–1.13 (m, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.18–1.24 (m, 24H, 12 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup> + 12 × *p*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup>), 1.26–1.34 (m, 36H, 12 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup> + 12 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*2</sup> + 12 × *p*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup>), 1.39–1.51 (m, 18H, 6 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup> + 12 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*2</sup>), 1.51–1.58 (m, 18H, 6 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*1</sup> + 12 × *p*-<sup>*i*</sup>Pr-CH<sub>3</sub>, Ar<sup>\*2</sup>), 2.65 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH, Ar<sup>\*1</sup>), 2.75 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *p*-<sup>*i*</sup>Pr-CH, Ar<sup>\*1</sup>), 2.88 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, *p*-<sup>*i*</sup>Pr-CH, Ar<sup>\*1</sup>), 3.12–3.25 (m, 6H, 4 × *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH, Ar<sup>\*1</sup> + 2 × *p*-<sup>*i*</sup>Pr-CH, Ar<sup>\*2</sup>), 3.30 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, *o*-<sup>*i*</sup>Pr-CH, Ar<sup>\*1</sup>), 3.40 (sept, 4H,

$^3J_{\text{H-H}}=6.6\text{ Hz}$ ,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 6.88–6.93 (m, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 6.96–6.99 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 7.00–7.02 (m, 2H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 7.03–7.05 (m, 2H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 7.05–7.08 (m, 1H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 7.09–7.11 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 7.12–7.14 (m, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 7.19–7.21 (m, 2H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 7.24–7.25 (m, 2H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 7.33 (s, 4H,  $m\text{-H}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.93 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.3 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 23.4 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 23.5 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 23.6 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 24.0 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 24.0 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 24.1 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 24.3 (br.,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 24.5 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 25.8 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 26.3 (br.,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 26.4 (dd,  $^1J_{\text{P-C}}=27.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P-C}}=15.0\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.8 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 26.9 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 29.0 (dd,  $^1J_{\text{P-C}}=27.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P-C}}=14.9\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.2 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 30.6 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 30.7 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 31.0 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 31.2 (s,  $o\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 34.3 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 34.3 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 34.5 (s,  $p\text{-}^i\text{Pr-CH}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 120.2 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 120.6 (br.,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 120.7 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 122.7 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 122.5 (s,  $m\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 125.2 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 126.7 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 130.9 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 131.9 (s,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 138.6 (s,  $i\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 138.7 (s,  $i\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 145.3 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 145.4 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 145.9 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 146.6 (s,  $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$  +  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 147.1 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 147.4 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 148.2 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 149.0 (s,  $p\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 149.0 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 150.5 (s,  $o\text{-C}_{\text{trip}}$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 163.3 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*1}$ ), 165.7 (s,  $\text{C=O}$ ), 179.5 (s,  $i\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Ar}^{*2}$ ), 185.7 (dd,  $^2J_{\text{P-C}}=13.4\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-C}}=13.4\text{ Hz}$ ,  $\text{C=O}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (242.92 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-57.3$  (d + sat. (2Sn), 1P, AB-Spinsystem,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}}=208.0\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}}=197.7\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-57.0$  (d + sat. (2Sn), 1P, AB-Spinsystem,  $^2J_{119/117\text{Sn-P}}=208.0\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-P}}=197.7\text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (111.93 MHz, 298.0 K, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 62 (t, 2Sn,  $^2J_{\text{Sn-P}}=233\text{ Hz}$ ,  $\text{Sn}^1$ ), 143 (s, 1Sn,  $\text{Sn}^2$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1542 ( $\nu_{\text{CO}_3}$ ), 1938 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ).

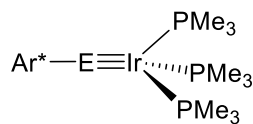
**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{117}\text{H}_{165}\text{IrO}_7\text{P}_2\text{Sn}_3$  (%): C 61.26, H 7.25. Gefunden: C 61.45, H 7.11.

## 7 Anhang

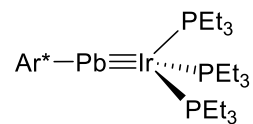
### 7.1 Verbindungsverzeichnis



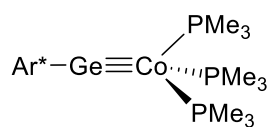
1: E = Ge  
2: E = Sn



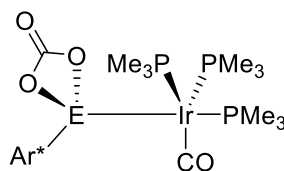
3: E = Ge  
4: E = Sn



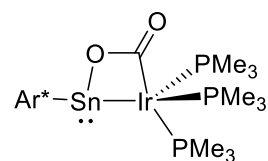
5



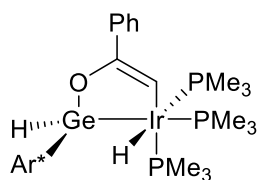
6



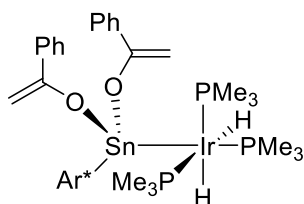
7: E = Ge  
9: E = Sn



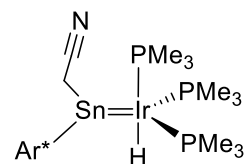
8



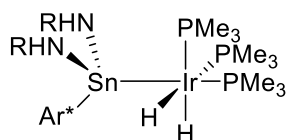
10



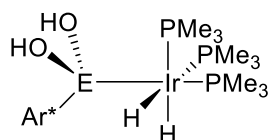
11



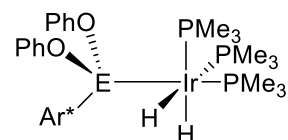
12



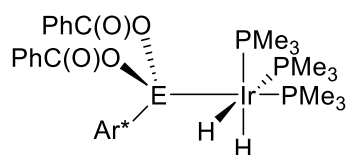
13: R = H  
14: R = Ph



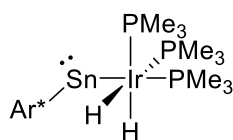
15: E = Ge  
16: E = Sn



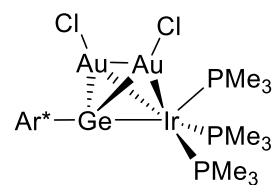
17: E = Ge  
18: E = Sn



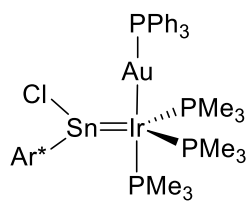
**19:** E = Ge  
**20:** E = Sn



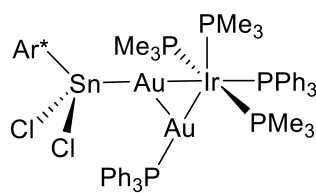
**21**



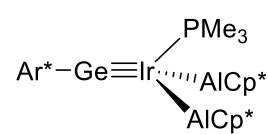
**22**



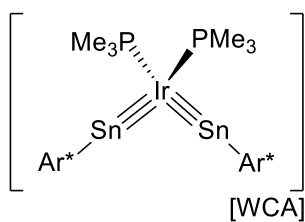
**23**



**24**

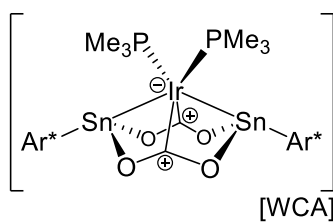


**25**



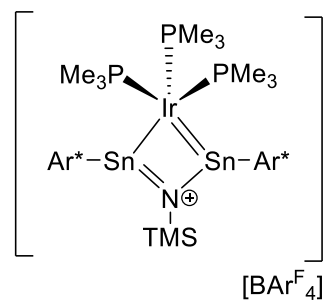
**26a:** WCA = Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>

**26b:** WCA = BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>

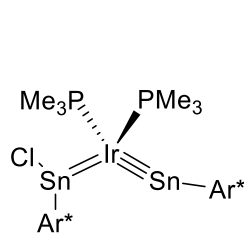


**27a:** WCA = Al(O<sup>t</sup>Bu<sup>F</sup>)<sub>4</sub>

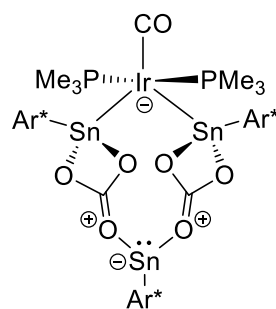
**27b:** WCA = BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>



**28**



**29**



**30**

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

**Tabelle 3.** Verwendete Abkürzungen und ihre Bedeutung.

|                   |                                                                  |
|-------------------|------------------------------------------------------------------|
| Ad                | Adamantyl                                                        |
| Äq.               | Äquivalent(e)                                                    |
| Ar                | Aryl                                                             |
| Ar*               | 2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl                          |
| Ar <sup>+</sup>   | 2,6-Bis(2,6-diisopropylphenyl)phenyl                             |
| Ar <sup>+</sup>   | 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl                             |
| Ar <sup>F</sup>   | 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl                                    |
| ATR               | engl. <i>Attenuated Total Reflection</i>                         |
| BDE               | Bindungsdissoziationsenergie                                     |
| Bu                | Butyl                                                            |
| COD               | 1,5-Cyclooctadien                                                |
| COE               | Cycloocten                                                       |
| COSY              | engl. <i>Correlation Spectroscopy</i>                            |
| Cp                | Cyclopentadien                                                   |
| Cp*               | Pentamethylcyclopentadien                                        |
| D                 | Donor(-substituent)                                              |
| DEPT              | engl. <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> |
| DFT               | Dichtefunktionaltheorie                                          |
| DIBAL-H           | <i>Diisobutylaluminiumhydrid</i>                                 |
| Dipp              | 2,6-Diisopropylphenyl                                            |
| DME               | Dimethylether                                                    |
| E                 | Gruppe 14-Element                                                |
| Et                | Ethyl                                                            |
| Et <sub>2</sub> O | Diethylether                                                     |
| exc.              | Überschuss, engl. <i>excess</i>                                  |
| <i>fac</i>        | facial                                                           |
| HMBC              | engl. <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>             |
| HOMO              | engl. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>                  |
| HSQC              | engl. <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>              |
| <i>i-</i>         | <i>ipso</i> (NMR)                                                |
| <sup>i</sup> Pr   | <i>iso</i> -Propyl                                               |
| IR                | Infrarot                                                         |
| IUPAC             | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>         |
| L                 | Ligand                                                           |
| LDA               | Lithiumdiisopropylamid                                           |
| LUMO              | engl. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>                 |
| <i>m-</i>         | <i>meta-</i>                                                     |

|                              |                                                                |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| M/[M]                        | Übergangsmetall / mit Ligandensphäre                           |
| Me                           | Methyl                                                         |
| Mes                          | 2,4,6-Trimethylphenyl                                          |
| NacNac                       | $\beta$ -Diketiminat / [ $\{RNC(Me)\}CH\}^-$                   |
| NBO                          | engl. <i>Natural Bond Orbital</i>                              |
| <i>n</i> -Bu                 | <i>n</i> -Butyl                                                |
| <sup>R</sup> NHC             | <i>N</i> -heterocyclisches Carben                              |
| NLMO                         | engl. <i>Natural Localized Molecular Orbitals</i>              |
| NMR                          | Kernspinresonanz, engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>     |
| <i>o</i> -                   | <i>ortho</i> -                                                 |
| <i>o</i> -DFB                | <i>ortho</i> -Difluorbenzol                                    |
| ORTEP                        | engl. <i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot</i>                  |
| <i>p</i> -                   | <i>para</i> -                                                  |
| Ph                           | Phenyl                                                         |
| Pip                          | Piperidin                                                      |
| Pr                           | Propyl                                                         |
| R                            | Organischer Rest                                               |
| RT                           | Raumtemperatur                                                 |
| S                            | Elektronischer Singulettzustand                                |
| SO HALA                      | engl. <i>Spin-Orbit Heavy Atom on the Light Atom</i>           |
| SO-ZORA                      | engl. <i>Spin Orbit Zeroth Order Regular Approximation</i>     |
| SPS                          | Engl. <i>Solvent Purification System</i>                       |
| T                            | Elektronischer Triplettzustand                                 |
| Tbb                          | 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl |
| <sup>t</sup> Bu <sup>F</sup> | Nonafluor- <i>tert</i> -butyl                                  |
| THF                          | Tetrahydrofuran                                                |
| THT                          | Tetrahydrothiophen                                             |
| TMS                          | Trimethylsilyl                                                 |
| Trip                         | 2,4,6-Triisopropylphenyl                                       |
| UDEFT                        | engl. <i>Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform</i>      |
| UV/Vis                       | Ultraviolette/sichtbares Licht                                 |
| $\nu$                        | Valenzschwingung                                               |
| WCA                          | engl. <i>Weakly Coordinating Anion</i>                         |

---

**Tabelle 4.** Verwendete Variablen, Konstanten, Symbole, Präfixe und Einheiten und ihre Bedeutung.

|                          |                                                                                                                      |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Å                        | Ångström ( 1 Å = 100 pm)                                                                                             |
| atm                      | Atmosphärendruck $\approx$ 1 bar                                                                                     |
| c                        | Konzentration                                                                                                        |
| °C                       | Grad Celsius                                                                                                         |
| d                        | Tag(e)                                                                                                               |
| $\Delta$                 | Differenz                                                                                                            |
| $\delta$                 | Chemische Verschiebung (NMR), bzw. Partialladung                                                                     |
| $\delta^+/\delta^-$      | Partialladung                                                                                                        |
| E                        | Energie                                                                                                              |
| $\varepsilon$            | Extinktionskoeffizient                                                                                               |
| g                        | Gramm                                                                                                                |
| h                        | Stunde(n)                                                                                                            |
| Hz                       | Hertz                                                                                                                |
| $I$                      | Kernspin                                                                                                             |
| J                        | Joule                                                                                                                |
| $J$                      | Kopplungskonstante                                                                                                   |
| K                        | Kelvin                                                                                                               |
| L                        | Liter                                                                                                                |
| $\lambda$                | Wellenlänge                                                                                                          |
| M, k, c, m, $\mu$ , n, p | Mega ( $10^6$ ), Kilo ( $10^3$ ), Centi ( $10^{-2}$ ), Milli ( $10^{-3}$ ), Mikro ( $10^{-6}$ ), Piko ( $10^{-12}$ ) |
| m                        | Meter                                                                                                                |
| min                      | Minute(n)                                                                                                            |
| ppm                      | engl. <i>parts per million</i>                                                                                       |
| s                        | Sekunde(n)                                                                                                           |
| t                        | Zeit, Dauer                                                                                                          |
| $\tilde{\nu}$            | Wellenzahl                                                                                                           |
| °                        | Grad                                                                                                                 |
| %                        | Prozent                                                                                                              |

## 7.3 Kristallographie

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

|                                                                   | <b>2</b>                                                             | <b>3</b>                                                                        | <b>4</b>                                                          | <b>5</b>                                                          |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>52</sub> H <sub>95</sub> Cl <sub>2</sub> IrOP <sub>4</sub> Sn | C <sub>97</sub> H <sub>160</sub> Ge <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> P <sub>6</sub> | C <sub>48.5</sub> H <sub>80</sub> IrP <sub>3</sub> Sn             | C <sub>54</sub> H <sub>94</sub> IrP <sub>3</sub> Pb               |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 1241.94                                                              | 2041.64                                                                         | 1066.92                                                           | 1235.59                                                           |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 0.71073                                                              | 0.71073                                                                         | 0.71073                                                           | 0.71073                                                           |
| <i>T</i> [K]                                                      | 120(2)                                                               | 120(2)                                                                          | 120(2)                                                            | 120(2)                                                            |
| Kristallsystem                                                    | triklin                                                              | orthorhombisch                                                                  | orthorhombisch                                                    | triklin                                                           |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> $\bar{1}$                                                   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>                           | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>             | <i>P</i> $\bar{1}$                                                |
| <i>Z</i>                                                          | 4                                                                    | 4                                                                               | 8                                                                 | 2                                                                 |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 16.4664(4)                                                           | 19.9651(5)                                                                      | 20.3846(7)                                                        | 11.1475(2)                                                        |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 20.9015(5)                                                           | 21.3495(6)                                                                      | 21.3450(8)                                                        | 12.7527(2)                                                        |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 20.9081(5)                                                           | 24.1047(6)                                                                      | 23.9453(9)                                                        | 20.8634(4)                                                        |
| $\alpha$ [°]                                                      | 60.3800(10)                                                          | 90                                                                              | 90                                                                | 103.7470(10)                                                      |
| $\beta$ [°]                                                       | 74.7730(10)                                                          | 90                                                                              | 90                                                                | 96.4630(10)                                                       |
| $\gamma$ [°]                                                      | 78.6280(10)                                                          | 90                                                                              | 90                                                                | 102.1950(10)                                                      |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 6016.5(3)                                                            | 10274.5(5)                                                                      | 10418.8(7)                                                        | 2774.30(9)                                                        |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.371                                                                | 1.320                                                                           | 1.360                                                             | 1.479                                                             |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 2.852                                                                | 3.295                                                                           | 3.152                                                             | 5.544                                                             |
| <i>F</i> (000)                                                    | 2544                                                                 | 4200                                                                            | 4344                                                              | 1244                                                              |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.26 × 0.24 × 0.22                                                   | 0.31 × 0.28 × 0.27                                                              | 0.29 × 0.27 × 0.25                                                | 0.27 × 0.25 × 0.24                                                |
| Thetabereich [°]                                                  | 1.286–29.186                                                         | 1.396–31.535                                                                    | 1.381–27.913                                                      | 1.696–34.342                                                      |
| Indexbereich                                                      | –22 ≤ <i>h</i> ≤ 22<br>–28 ≤ <i>k</i> ≤ 28<br>–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28    | –29 ≤ <i>h</i> ≤ 29<br>–31 ≤ <i>k</i> ≤ 31<br>–35 ≤ <i>l</i> ≤ 35               | –26 ≤ <i>h</i> ≤ 26<br>–28 ≤ <i>k</i> ≤ 28<br>–31 ≤ <i>l</i> ≤ 31 | –17 ≤ <i>h</i> ≤ 17<br>–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20<br>–33 ≤ <i>l</i> ≤ 29 |
| Gesammelte Reflexe                                                | 227394                                                               | 448343                                                                          | 318194                                                            | 133566                                                            |
| Unabhängige Reflexe                                               | 32398                                                                | 34226                                                                           | 24823                                                             | 22058                                                             |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0506                                                               | 0.0477                                                                          | 0.0564                                                            | 0.0220                                                            |
| Vollständigkeit [%]                                               | 99.5                                                                 | 99.8                                                                            | 99.5                                                              | 94.8                                                              |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                           | multi-scan                                                                      | multi-scan                                                        | multi-scan                                                        |
| Trans. (min., max.)                                               | 0.7458, 0.6409                                                       | 0.7462, 0.6393                                                                  | 0.7456, 0.6450                                                    | 0.7468, 0.4788                                                    |
| Parameter/Restraints                                              | 1185/69                                                              | 1072/357                                                                        | 1060/363                                                          | 629/0                                                             |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0406, 0.0708                                                       | 0.0201, 0.0382                                                                  | 0.0237, 0.0411                                                    | 0.0274, 0.0542                                                    |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0768, 0.0806                                                       | 0.0264, 0.0399                                                                  | 0.0333, 0.0434                                                    | 0.0372, 0.0562                                                    |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.000                                                                | 1.009                                                                           | 1.009                                                             | 1.152                                                             |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 4.099, –2.084                                                        | 1.022, –0.567                                                                   | 0.999, –0.521                                                     | 2.747, –1.331                                                     |
| CCDC                                                              | 2421884                                                              | 2421883                                                                         | 2421882                                                           | 2421879                                                           |

**Tabelle 6.** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9**.

|                                                                   | <b>6</b>                                                          | <b>7</b>                                                                         | <b>8</b>                                                                          | <b>9</b>                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>45</sub> H <sub>76</sub> CoGeP <sub>3</sub>                | C <sub>53</sub> H <sub>80</sub> F <sub>2</sub> GeIrO <sub>4</sub> P <sub>3</sub> | C <sub>52</sub> H <sub>80</sub> F <sub>2</sub> IrO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Sn | C <sub>65</sub> H <sub>88</sub> F <sub>6</sub> IrO <sub>4</sub> P <sub>3</sub> Sn |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 841.48                                                            | 1176.87                                                                          | 1178.96                                                                           | 1451.15                                                                           |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 0.71073                                                           | 0.71073                                                                          | 0.71073                                                                           | 0.71073                                                                           |
| <i>T</i> [K]                                                      | 120(2)                                                            | 120(2)                                                                           | 120(0)                                                                            | 120(0)                                                                            |
| Kristallsystem                                                    | monoklin                                                          | monoklin                                                                         | monoklin                                                                          | triklin                                                                           |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                               | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                                | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                |
| <i>Z</i>                                                          | 4                                                                 | 4                                                                                | 4                                                                                 | 2                                                                                 |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 15.9410(8)                                                        | 12.9228(3)                                                                       | 10.5138(3)                                                                        | 12.7836(2)                                                                        |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 14.5984(7)                                                        | 24.0859(5)                                                                       | 23.0333(6)                                                                        | 14.6143(2)                                                                        |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 21.2234(10)                                                       | 18.5327(4)                                                                       | 22.0824(5)                                                                        | 18.7711(3)                                                                        |
| $\alpha$ [°]                                                      | 90                                                                | 90                                                                               | 90                                                                                | 86.6660(10)                                                                       |
| $\beta$ [°]                                                       | 103.734(2)                                                        | 110.3040(10)                                                                     | 92.5030(10)                                                                       | 74.9060(10)                                                                       |
| $\gamma$ [°]                                                      | 90                                                                | 90                                                                               | 90                                                                                | 74.7140(10)                                                                       |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 4797.8(4)                                                         | 5410.0(2)                                                                        | 5342.5(2)                                                                         | 3265.90(9)                                                                        |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.165                                                             | 1.445                                                                            | 1.466                                                                             | 1.476                                                                             |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 1.099                                                             | 3.150                                                                            | 3.089                                                                             | 2.553                                                                             |
| <i>F</i> (000)                                                    | 1800                                                              | 2408                                                                             | 2392                                                                              | 1472                                                                              |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.30 × 0.27 × 0.26                                                | 0.33 × 0.29 × 0.27                                                               | 0.414 × 0.168 × 0.161                                                             | 0.33 × 0.29 × 0.27                                                                |
| Thetabereich [°]                                                  | 1.445–30.509                                                      | 1.445–29.142                                                                     | 1.278–27.399                                                                      | 1.445–28.367                                                                      |
| Indexbereich                                                      | –22 ≤ <i>h</i> ≤ 22<br>–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20<br>–30 ≤ <i>l</i> ≤ 30 | –17 ≤ <i>h</i> ≤ 17<br>–32 ≤ <i>k</i> ≤ 32<br>–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25                | –13 ≤ <i>h</i> ≤ 13<br>–29 ≤ <i>k</i> ≤ 29<br>–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28                 | –14 ≤ <i>h</i> ≤ 17<br>–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19<br>–24 ≤ <i>l</i> ≤ 25                 |
| Gesammelte Reflexe                                                | 169877                                                            | 259912                                                                           | 118583                                                                            | 40951                                                                             |
| Unabhängige Reflexe                                               | 14626                                                             | 14540                                                                            | 12059                                                                             | 15945                                                                             |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0261                                                            | 0.0322                                                                           | 0.0645                                                                            | 0.0203                                                                            |
| Vollständigkeit [%]                                               | 99.8                                                              | 100                                                                              | 99.2                                                                              | 97.6                                                                              |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                        | multi-scan                                                                       | multi-scan                                                                        | multi-scan                                                                        |
| Trans. (min., max.)                                               | 0.7461, 0.6765                                                    | 0.7458, 0.5945                                                                   | 0.7455, 0.6684                                                                    | 0.7457, 0.6242                                                                    |
| Parameter/Restraints                                              | 472/0                                                             | 689/497                                                                          | 581/0                                                                             | 766/69                                                                            |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0278, 0.0666                                                    | 0.0391, 0.0829                                                                   | 0.0306, 0.0525                                                                    | 0.0214, 0.0495                                                                    |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0391, 0.0713                                                    | 0.0412, 0.0836                                                                   | 0.0452, 0.0557                                                                    | 0.0252, 0.0513                                                                    |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.029                                                             | 1.392                                                                            | 1.018                                                                             | 1.044                                                                             |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 0.482, –0.344                                                     | 1.209, –2.418                                                                    | 2.132, –1.173                                                                     | 1.191, –0.700                                                                     |
| CCDC                                                              | 2421880                                                           | 2421881                                                                          | 2421878                                                                           | 2421877                                                                           |

**Tabelle 7.** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **10**, **11**, **12** und **13**.

|                                                                   | <b>10</b>                                                         | <b>11</b>                                                           | <b>12</b>                                                         | <b>13</b>                                                          |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>53</sub> H <sub>84</sub> GeIrOP <sub>3</sub>               | C <sub>65</sub> H <sub>102</sub> IrO <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Sn | C <sub>47</sub> H <sub>79</sub> IrNP <sub>3</sub> Sn              | C <sub>45</sub> H <sub>82</sub> IrN <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Sn |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 1094.90                                                           | 1335.26                                                             | 1061.91                                                           | 1054.92                                                            |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 0.71073                                                           | 0.71073                                                             | 0.71073                                                           | 0.71073                                                            |
| <i>T</i> [K]                                                      | 120(2)                                                            | 120(2)                                                              | 120(2)                                                            | 120(2)                                                             |
| Kristallsystem                                                    | monoklin                                                          | monoklin                                                            | monoklin                                                          | triklin                                                            |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>P</i> $\bar{1}$                                                 |
| <i>Z</i>                                                          | 4                                                                 | 4                                                                   | 4                                                                 | 2                                                                  |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 16.6077(4)                                                        | 12.8426(3)                                                          | 12.1345(5)                                                        | 11.7272(4)                                                         |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 13.8718(3)                                                        | 22.7653(6)                                                          | 18.0036(8)                                                        | 13.5639(5)                                                         |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 24.1722(5)                                                        | 22.4383(6)                                                          | 23.2755(10)                                                       | 17.9927(7)                                                         |
| $\alpha$ [°]                                                      | 90                                                                | 90                                                                  | 90                                                                | 89.658(2)                                                          |
| $\beta$ [°]                                                       | 105.8460(10)                                                      | 90.1370(10)                                                         | 95.987(2)                                                         | 80.090(2)                                                          |
| $\gamma$ [°]                                                      | 90                                                                | 90                                                                  | 90                                                                | 86.854(2)                                                          |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 5357.1(2)                                                         | 6560.2(3)                                                           | 5057.1(4)                                                         | 2815.07(18)                                                        |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.358                                                             | 1.352                                                               | 1.395                                                             | 1.245                                                              |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 3.166                                                             | 2.521                                                               | 3.247                                                             | 2.916                                                              |
| <i>F</i> (000)                                                    | 2256                                                              | 2752                                                                | 2160                                                              | 1076                                                               |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.33 × 0.32 × 0.28                                                | 0.33 × 0.20 × 0.28                                                  | 0.33 × 0.31 × 0.29                                                | 0.29 × 0.27 × 0.25                                                 |
| Thetabereich [°]                                                  | 1.335–30.345                                                      | 1.274–29.162                                                        | 1.433–29.276                                                      | 1.504–30.260                                                       |
| Indexbereich                                                      | –23 ≤ <i>h</i> ≤ 23<br>–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19<br>–34 ≤ <i>l</i> ≤ 34 | –17 ≤ <i>h</i> ≤ 17<br>–31 ≤ <i>k</i> ≤ 31<br>–30 ≤ <i>l</i> ≤ 30   | –16 ≤ <i>h</i> ≤ 15<br>–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24<br>–31 ≤ <i>l</i> ≤ 31 | –16 ≤ <i>h</i> ≤ 16<br>–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19<br>–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25  |
| Gesammelte Reflexe                                                | 225428                                                            | 248746                                                              | 182711                                                            | 117769                                                             |
| Unabhängige Reflexe                                               | 16053                                                             | 17678                                                               | 13723                                                             | 16744                                                              |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0322                                                            | 0.0357                                                              | 0.0501                                                            | 0.0356                                                             |
| Vollständigkeit [%]                                               | 99.5                                                              | 99.8                                                                | 99.4                                                              | 99.5                                                               |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                        | multi-scan                                                          | multi-scan                                                        | multi-scan                                                         |
| Trans. (min., max.)                                               | 0.7460, 0.6574                                                    | 0.7458, 0.6803                                                      | 0.7458, 0.6376                                                    | 0.7460, 0.6195                                                     |
| Parameter/Restraints                                              | 561/0                                                             | 689/69                                                              | 503/0                                                             | 504/75                                                             |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0201, 0.0379                                                    | 0.0207, 0.0448                                                      | 0.0346, 0.0831                                                    | 0.0284, 0.0534                                                     |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0298, 0.0406                                                    | 0.0261, 0.0466                                                      | 0.0465, 0.0876                                                    | 0.0405, 0.0564                                                     |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.029                                                             | 0.993                                                               | 1.103                                                             | 1.017                                                              |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 0.910, –0.742                                                     | 0.856, –0.763                                                       | 3.380, –1.417                                                     | 2.071, –1.208                                                      |
| CCDC                                                              | 2540964                                                           | 2540965                                                             | 2540969                                                           | 2540963                                                            |

**Tabelle 8.** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **14**, **15**, **16** und **17**.

|                                                                   | <b>14</b>                                                           | <b>15</b>                                                         | <b>16</b>                                                                                      | <b>17</b>                                                         |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>78</sub> H <sub>114</sub> IrN <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Sn | C <sub>45</sub> H <sub>80</sub> GeIrO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> | C <sub>90</sub> H <sub>160</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> | C <sub>57</sub> H <sub>86</sub> GeIrO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 1483.51                                                             | 1010.97                                                           | 2113.77                                                                                        | 1160.95                                                           |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 0.71073                                                             | 0.71073                                                           | 0.71073                                                                                        | 0.71073                                                           |
| <i>T</i> [K]                                                      | 120(2)                                                              | 120(2)                                                            | 100(2)                                                                                         | 100(2)                                                            |
| Kristallsystem                                                    | monoklin                                                            | monoklin                                                          | orthorhombisch                                                                                 | orthorhombisch                                                    |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>                                                                      | <i>Pbca</i>                                                       |
| <i>Z</i>                                                          | 4                                                                   | 8                                                                 | 4                                                                                              | 8                                                                 |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 13.0743(5)                                                          | 26.0865(4)                                                        | 18.6966(8)                                                                                     | 18.2737(3)                                                        |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 23.7903(9)                                                          | 19.1059(3)                                                        | 24.1320(11)                                                                                    | 19.1924(3)                                                        |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 24.2967(9)                                                          | 20.8143(3)                                                        | 23.2839(10)                                                                                    | 32.0964(5)                                                        |
| $\alpha$ [°]                                                      | 90                                                                  | 90                                                                | 90                                                                                             | 90                                                                |
| $\beta$ [°]                                                       | 102.657(2)                                                          | 113.0800(10)                                                      | 90                                                                                             | 90                                                                |
| $\gamma$ [°]                                                      | 90                                                                  | 90                                                                | 90                                                                                             | 90                                                                |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 7373.6(5)                                                           | 9543.6(3)                                                         | 10505.4(8)                                                                                     | 11256.7(3)                                                        |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.336                                                               | 1.407                                                             | 1.336                                                                                          | 1.370                                                             |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 2.248                                                               | 3.549                                                             | 3.128                                                                                          | 3.019                                                             |
| <i>F</i> (000)                                                    | 3072                                                                | 4160                                                              | 4304                                                                                           | 4784                                                              |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.33 × 0.29 × 0.27                                                  | 0.33 × 0.30 × 0.27                                                | 0.31 × 0.27 × 0.25                                                                             | 0.31 × 0.28 × 0.26                                                |
| Thetabereich [°]                                                  | 1.712–29.161                                                        | 1.362–28.032                                                      | 1.632–29.561                                                                                   | 1.664–28.890                                                      |
| Indexbereich                                                      | –17 ≤ <i>h</i> ≤ 17<br>–32 ≤ <i>k</i> ≤ 32<br>–33 ≤ <i>l</i> ≤ 33   | –34 ≤ <i>h</i> ≤ 34<br>–25 ≤ <i>k</i> ≤ 25<br>–27 ≤ <i>l</i> ≤ 27 | –25 ≤ <i>h</i> ≤ 25<br>–30 ≤ <i>k</i> ≤ 33<br>–32 ≤ <i>l</i> ≤ 31                              | –24 ≤ <i>h</i> ≤ 24<br>–26 ≤ <i>k</i> ≤ 25<br>–43 ≤ <i>l</i> ≤ 43 |
| Gesammelte Reflexe                                                | 333774                                                              | 386559                                                            | 140847                                                                                         | 229218                                                            |
| Unabhängige Reflexe                                               | 19884                                                               | 22955                                                             | 28679                                                                                          | 14767                                                             |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0539                                                              | 0.0343                                                            | 0.0479                                                                                         | 0.0652                                                            |
| Vollständigkeit [%]                                               | 99.9                                                                | 99.3                                                              | 99.7                                                                                           | 99.7                                                              |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                          | multi-scan                                                        | multi-scan                                                                                     | multi-scan                                                        |
| Trans. (min., max.)                                               | 0.7458, 0.5708                                                      | 0.7456, 0.6818                                                    | 0.7459, 0.4351                                                                                 | 0.7458, 0.6325                                                    |
| Parameter/Restraints                                              | 932/1054                                                            | 1003/0                                                            | 1040/157                                                                                       | 670/0                                                             |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0437, 0.0848                                                      | 0.0207, 0.0441                                                    | 0.0306, 0.0635                                                                                 | 0.0454, 0.0712                                                    |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0567, 0.0885                                                      | 0.0324, 0.0485                                                    | 0.0379, 0.0676                                                                                 | 0.0676, 0.0755                                                    |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.230                                                               | 1.028                                                             | 1.039                                                                                          | 1.252                                                             |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 1.778, –1.915                                                       | 1.190, –0.801                                                     | 3.823, –1.681                                                                                  | 1.131, –1.618                                                     |
| CCDC                                                              | 2540967                                                             | 2540926                                                           | 2540920                                                                                        | 2540925                                                           |

**Tabelle 9.** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **18**, **19**, **20** und **22**.

|                                                                   | <b>18</b>                                                          | <b>19</b>                                                         | <b>20</b>                                                          | <b>22</b>                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>57</sub> H <sub>88</sub> IrO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Sn | C <sub>59</sub> H <sub>88</sub> GeIrO <sub>4</sub> P <sub>3</sub> | C <sub>63</sub> H <sub>98</sub> IrO <sub>5</sub> P <sub>3</sub> Sn | C <sub>48.5</sub> H <sub>80</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> GeIrP <sub>3</sub> |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 1209.07                                                            | 1218.99                                                           | 1339.21                                                            | 1485.65                                                                              |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 0.71073                                                            | 0.71073                                                           | 0.71073                                                            | 0.71073                                                                              |
| <i>T</i> [K]                                                      | 120(2)                                                             | 120(2)                                                            | 120(2)                                                             | 100(2)                                                                               |
| Kristallsystem                                                    | monoklin                                                           | monoklin                                                          | monoklin                                                           | triklin                                                                              |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                 | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                 | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                   |
| <i>Z</i>                                                          | 4                                                                  | 8                                                                 | 4                                                                  | 2                                                                                    |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 11.9696(3)                                                         | 28.4616(6)                                                        | 14.9557(3)                                                         | 11.5859(4)                                                                           |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 18.2268(5)                                                         | 19.0078(4)                                                        | 18.6459(4)                                                         | 13.4789(4)                                                                           |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 26.6672(7)                                                         | 23.0432(5)                                                        | 23.4725(5)                                                         | 18.8675(6)                                                                           |
| $\alpha$ [°]                                                      | 90                                                                 | 90                                                                | 90                                                                 | 97.521(2)                                                                            |
| $\beta$ [°]                                                       | 99.6740(10)                                                        | 96.6980(10)                                                       | 100.3360(10)                                                       | 103.229(2)                                                                           |
| $\gamma$ [°]                                                      | 90                                                                 | 90                                                                | 90                                                                 | 105.7030(10)                                                                         |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 5735.2(3)                                                          | 12381.1(5)                                                        | 6439.4(2)                                                          | 2702.12(15)                                                                          |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.400                                                              | 1.308                                                             | 1.381                                                              | 1.826                                                                                |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 2.875                                                              | 2.751                                                             | 2.571                                                              | 8.636                                                                                |
| <i>F</i> (000)                                                    | 2472                                                               | 5024                                                              | 2752                                                               | 1434                                                                                 |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.30 × 0.28 × 0.27                                                 | 0.31 × 0.30 × 0.27                                                | 0.29 × 0.27 × 0.25                                                 | 0.30 × 0.29 × 0.27                                                                   |
| Thetabereich [°]                                                  | 1.549–28.770                                                       | 1.441–30.687                                                      | 1.404–27.764                                                       | 1.763–30.208                                                                         |
| Indexbereich                                                      | –16 ≤ <i>h</i> ≤ 16<br>–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24<br>–36 ≤ <i>l</i> ≤ 35  | –40 ≤ <i>h</i> ≤ 40<br>–27 ≤ <i>k</i> ≤ 27<br>–32 ≤ <i>l</i> ≤ 32 | –19 ≤ <i>h</i> ≤ 19<br>–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24<br>–30 ≤ <i>l</i> ≤ 30  | –16 ≤ <i>h</i> ≤ 16<br>–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18<br>–26 ≤ <i>l</i> ≤ 25                    |
| Gesammelte Reflexe                                                | 222932                                                             | 542033                                                            | 249435                                                             | 67357                                                                                |
| Unabhängige Reflexe                                               | 14897                                                              | 38206                                                             | 15086                                                              | 15878                                                                                |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0581                                                             | 0.0312                                                            | 0.0295                                                             | 0.0281                                                                               |
| Vollständigkeit [%]                                               | 99.8                                                               | 99.5                                                              | 99.1                                                               | 98.8                                                                                 |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                         | multi-scan                                                        | multi-scan                                                         | multi-scan                                                                           |
| Trans. (min., max.)                                               | 0.7458, 0.6571                                                     | 0.7461, 0.5591                                                    | 0.7456, 0.5603                                                     | 0.7460, 0.4990                                                                       |
| Parameter/Restraints                                              | 600/0                                                              | 1307/67                                                           | 677/0                                                              | 554/122                                                                              |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0232, 0.0487                                                     | 0.0355, 0.0698                                                    | 0.0260, 0.0581                                                     | 0.0180, 0.0382                                                                       |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0340, 0.0517                                                     | 0.0488, 0.0766                                                    | 0.0324, 0.0639                                                     | 0.0223, 0.0396                                                                       |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.063                                                              | 1.181                                                             | 1.099                                                              | 1.034                                                                                |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 2.030, –2.006                                                      | 3.051, –2.272                                                     | 1.814, –1.681                                                      | 1.698, –1.563                                                                        |
| CCDC                                                              | 2540921                                                            | 2540937                                                           | 2540934                                                            | 2540933                                                                              |

**Tabelle 10.** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **23**, **24**, **25** und **26a**.

|                                                                   | <b>23</b>                                                         | <b>24</b>                                                                            | <b>25</b>                                                         | <b>26a</b>                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>63</sub> H <sub>91</sub> AuClIrP <sub>4</sub> Sn           | C <sub>84</sub> H <sub>113</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> IrP <sub>5</sub> Sn | C <sub>59</sub> H <sub>88</sub> Al <sub>2</sub> GeIrP             | C <sub>101.5</sub> H <sub>134</sub> AlF <sub>36</sub> IrOP <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 1515.54                                                           | 2053.31                                                                              | 1147.01                                                           | 2620.58                                                                                 |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 0.71073                                                           | 0.71073                                                                              | 0.71073                                                           | 0.71073                                                                                 |
| <i>T</i> [K]                                                      | 100(2)                                                            | 120(2)                                                                               | 120(2)                                                            | 100(2)                                                                                  |
| Kristallsystem                                                    | monoklin                                                          | triklin                                                                              | monoklin                                                          | triklin                                                                                 |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>                                | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                      |
| <i>Z</i>                                                          | 4                                                                 | 2                                                                                    | 4                                                                 | 2                                                                                       |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 13.2828(2)                                                        | 12.9947(3)                                                                           | 12.0824(2)                                                        | 15.1347(3)                                                                              |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 16.6942(3)                                                        | 15.4645(3)                                                                           | 26.2369(5)                                                        | 18.2776(4)                                                                              |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 29.2289(5)                                                        | 22.2558(5)                                                                           | 18.4643(4)                                                        | 22.6026(5)                                                                              |
| $\alpha$ [°]                                                      | 90                                                                | 72.1900(10)                                                                          | 90                                                                | 81.6930(10)                                                                             |
| $\beta$ [°]                                                       | 97.8940(10)                                                       | 83.9890(10)                                                                          | 90.3810(10)                                                       | 72.7950(10)                                                                             |
| $\gamma$ [°]                                                      | 90                                                                | 75.4220(10)                                                                          | 90                                                                | 81.0720(10)                                                                             |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 6419.96(19)                                                       | 4119.16(16)                                                                          | 5853.14(19)                                                       | 5868.0(2)                                                                               |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.568                                                             | 1.655                                                                                | 1.302                                                             | 1.483                                                                                   |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 4.910                                                             | 5.664                                                                                | 2.876                                                             | 1.691                                                                                   |
| <i>F</i> (000)                                                    | 3008                                                              | 2022                                                                                 | 2368                                                              | 2638                                                                                    |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.27 × 0.25 × 0.23                                                | 0.33 × 0.31 × 0.29                                                                   | 0.33 × 0.30 × 0.27                                                | 0.31 × 0.27 × 0.25                                                                      |
| Thetabereich [°]                                                  | 1.407–30.166                                                      | 1.422–30.158                                                                         | 1.552–33.170                                                      | 1.469–26.373                                                                            |
| Indexbereich                                                      | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18<br>–23 ≤ <i>k</i> ≤ 23<br>–41 ≤ <i>l</i> ≤ 41 | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18<br>–21 ≤ <i>k</i> ≤ 21<br>–31 ≤ <i>l</i> ≤ 31                    | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18<br>–39 ≤ <i>k</i> ≤ 40<br>–28 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | –18 ≤ <i>h</i> ≤ 18<br>–22 ≤ <i>k</i> ≤ 22<br>–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28                       |
| Gesammelte Reflexe                                                | 216826                                                            | 161048                                                                               | 222611                                                            | 133890                                                                                  |
| Unabhängige Reflexe                                               | 18907                                                             | 24203                                                                                | 20845                                                             | 23932                                                                                   |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0319                                                            | 0.0327                                                                               | 0.0398                                                            | 0.0289                                                                                  |
| Vollständigkeit [%]                                               | 99.5                                                              | 99.2                                                                                 | 93.1                                                              | 99.8                                                                                    |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                        | multi-scan                                                                           | multi-scan                                                        | multi-scan                                                                              |
| Trans. (min., max.)                                               | 0.7460, 0.6166                                                    | 0.7460, 0.5072                                                                       | 0.7465, 0.5634                                                    | 0.7461, 0.6806                                                                          |
| Parameter/Restraints                                              | 703/393                                                           | 878/0                                                                                | 626/69                                                            | 1506/1066                                                                               |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0206, 0.0420                                                    | 0.0238, 0.0500                                                                       | 0.0305, 0.0641                                                    | 0.0271, 0.0628                                                                          |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0277, 0.0440                                                    | 0.0323, 0.0531                                                                       | 0.0430, 0.0694                                                    | 0.0350, 0.0670                                                                          |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.013                                                             | 1.049                                                                                | 1.038                                                             | 1.042                                                                                   |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 1.462, –0.681                                                     | 2.693, –1.119                                                                        | 3.201, –0.965                                                     | 1.894, –1.309                                                                           |
| CCDC                                                              | 2540938                                                           | 2540935                                                                              | 2540936                                                           | 2562466                                                                                 |

**Tabelle 11.** Kristallographische Daten und Strukturparameter zu den Verbindungen **27**, **28**, **29** und **30**.

|                                                                   | <b>27a</b>                                                                                         | <b>28</b>                                                                              | <b>29</b>                                                                          | <b>30</b>                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Empirische Formel                                                 | C <sub>96</sub> H <sub>116</sub> AlF <sub>36</sub> IrO <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> | C <sub>122</sub> H <sub>160</sub> BF <sub>24</sub> IrNP <sub>3</sub> SiSn <sub>2</sub> | C <sub>86</sub> H <sub>136</sub> ClIrO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> | C <sub>135</sub> H <sub>183</sub> IrO <sub>7</sub> P <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> |
| <i>M</i> [g/mol]                                                  | 2600.38                                                                                            | 2657.89                                                                                | 1728.91                                                                            | 2528.01                                                                           |
| $\lambda$ [Å]                                                     | 1.54184                                                                                            | 0.71073                                                                                | 0.71073                                                                            | 0.71073                                                                           |
| <i>T</i> [K]                                                      | 150(2)                                                                                             | 100(2)                                                                                 | 100(2)                                                                             | 100(2)                                                                            |
| Kristallsystem                                                    | triklin                                                                                            | triklin                                                                                | triklin                                                                            | triklin                                                                           |
| Raumgruppe                                                        | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                                 | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                     | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                 | <i>P</i> $\bar{1}$                                                                |
| <i>Z</i>                                                          | 2                                                                                                  | 2                                                                                      | 4                                                                                  | 2                                                                                 |
| <i>a</i> [Å]                                                      | 15.35331(9)                                                                                        | 14.8154(9)                                                                             | 16.8770(11)                                                                        | 16.2124(6)                                                                        |
| <i>b</i> [Å]                                                      | 20.39448(17)                                                                                       | 15.3530(9)                                                                             | 21.1725(13)                                                                        | 17.9573(7)                                                                        |
| <i>c</i> [Å]                                                      | 20.99026(13)                                                                                       | 27.6676(16)                                                                            | 25.3751(16)                                                                        | 23.1855(9)                                                                        |
| $\alpha$ [°]                                                      | 78.3043(6)                                                                                         | 87.187(3)                                                                              | 85.517(4)                                                                          | 75.2722(19)                                                                       |
| $\beta$ [°]                                                       | 80.1934(5)                                                                                         | 79.761(3)                                                                              | 81.647(4)                                                                          | 89.7745(18)                                                                       |
| $\gamma$ [°]                                                      | 84.8547(6)                                                                                         | 85.538(3)                                                                              | 83.545(4)                                                                          | 75.4104(19)                                                                       |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                                        | 6331.66(8)                                                                                         | 6170.3(6)                                                                              | 8896.5(10)                                                                         | 6304.7(4)                                                                         |
| <i>D</i> <sub>berechnet</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]                | 1.364                                                                                              | 1.431                                                                                  | 1.291                                                                              | 1.332                                                                             |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                                         | 6.275                                                                                              | 1.609                                                                                  | 2.156                                                                              | 1.718                                                                             |
| <i>F</i> (000)                                                    | 2600                                                                                               | 2712                                                                                   | 3568                                                                               | 2612                                                                              |
| Kristallgröße [mm]                                                | 0.22 × 0.21 × 0.19                                                                                 | 0.29 × 0.27 × 0.26                                                                     | 0.31 × 0.26 × 0.25                                                                 | 0.31 × 0.28 × 0.27                                                                |
| Thetabereich [°]                                                  | 2.176–79.728                                                                                       | 1.400–32.275                                                                           | 1.374–26.460                                                                       | 1.532–29.435                                                                      |
| Indexbereich                                                      | –19 ≤ <i>h</i> ≤ 17<br>–25 ≤ <i>k</i> ≤ 26<br>–26 ≤ <i>l</i> ≤ 26                                  | –22 ≤ <i>h</i> ≤ 22<br>–23 ≤ <i>k</i> ≤ 22<br>–41 ≤ <i>l</i> ≤ 41                      | –21 ≤ <i>h</i> ≤ 20<br>–26 ≤ <i>k</i> ≤ 26<br>–31 ≤ <i>l</i> ≤ 31                  | –22 ≤ <i>h</i> ≤ 22<br>–24 ≤ <i>k</i> ≤ 24<br>–32 ≤ <i>l</i> ≤ 31                 |
| Gesammelte Reflexe                                                | 163335                                                                                             | 447471                                                                                 | 178775                                                                             | 217075                                                                            |
| Unabhängige Reflexe                                               | 27177                                                                                              | 43282                                                                                  | 36037                                                                              | 34485                                                                             |
| <i>R</i> <sub>int</sub>                                           | 0.0427                                                                                             | 0.0382                                                                                 | 0.0637                                                                             | 0.0330                                                                            |
| Vollständigkeit [%]                                               | 98.6                                                                                               | 98.7                                                                                   | 98.2                                                                               | 98.8                                                                              |
| Absorptionskorrektur                                              | multi-scan                                                                                         | multi-scan                                                                             | multi-scan                                                                         | multi-scan                                                                        |
| Trans. (min., max.)                                               | 1.00000, 0.63129                                                                                   | 0.7463, 0.6676                                                                         | 0.7454, 0.5661                                                                     | 0.7458, 0.6191                                                                    |
| Parameter/Restraints                                              | 1691/6306                                                                                          | 1491/249                                                                               | 1870/376                                                                           | 1403/75                                                                           |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | 0.0500, 0.1282                                                                                     | 0.0313, 0.0676                                                                         | 0.0463, 0.0959                                                                     | 0.0197, 0.0437                                                                    |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , $\omega R_2$ (alle Daten)                 | 0.0545, 0.1326                                                                                     | 0.0423, 0.0740                                                                         | 0.0730, 0.1057                                                                     | 0.0250, 0.0461                                                                    |
| GooF bezogen auf <i>F</i> <sup>2</sup>                            | 1.020                                                                                              | 1.093                                                                                  | 1.098                                                                              | 1.039                                                                             |
| $\Delta\rho_{\max,\min}$ [e/Å <sup>3</sup> ]                      | 2.694, –1.883                                                                                      | 2.931, –1.397                                                                          | 3.037, –2.317                                                                      | 0.862, –0.526                                                                     |
| CCDC                                                              | 2562465                                                                                            | 2562467                                                                                |                                                                                    |                                                                                   |

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Widemann, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [2] M. Widemann, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, S. Klenner, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5882-5889.
- [3] M. Auer, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [4] M. Auer, K. Zwettler, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202305951.
- [5] M. Auer, J. Bolten, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 514-524.
- [6] J. I. S. Manegold, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.
- [7] L. G. Holzapfel, J. Manegold, S. F. Clewing, H. Schubert, K. Eichele, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202503930.
- [8] L. G. Holzapfel, J. Manegold, S. F. Miehe, B. Bock, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2026**, 13, 7393-7408.
- [9] L. G. Holzapfel, E. Hinssen, S. F. Miehe, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, e1048718.
- [10] S. Schmidt, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2023**.
- [11] B. Bock, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2024**.
- [12] E. Hinssen, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.
- [13] J. Steffen Da Costa, *Bachelorarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Edition, deGruyter, **1985**.
- [15] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264-268.
- [16] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6th Edition, Teubner, **2008**.
- [17] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551-1556.
- [18] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683-5686.
- [19] S.-H. Kang, J. S. Han, M. E. Lee, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, 22, 2551-2553.
- [20] N. Goldberg, J. S. Ogden, M. J. Almond, R. Walsh, J. P. Cannady, R. Becerra, J. A. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5371-5377.
- [21] M. Małosza, M. Fedoryński, *Russ. Chem. Bull.* **2021**, 70, 2045-2050.

- [22] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162-6165.
- [23] J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2438-2445.
- [24] O. Nefedov, A. Maltsev, R. Mikaelyan, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 4125-4128.
- [25] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 703-707.
- [26] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7518-7527.
- [27] R. S. Drago, *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 353-357.
- [28] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1061-1073.
- [29] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1307-1375.
- [30] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479-3511.
- [31] V. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**.
- [32] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-92.
- [33] P. H. Mueller, N. G. Rondan, K. Houk, J. F. Harrison, D. Hooper, B. H. Willen, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5049-5052.
- [34] H. M. Sulzbach, E. Bolton, D. Lenoir, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9908-9914.
- [35] A. Nemirowski, P. R. Schreiner, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9533-9540.
- [36] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, 22, 3250-3256.
- [37] K. Balasubramanian, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5117-5119.
- [38] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7162-7168.
- [39] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th Edition, John Wiley & Sons, **2005**.
- [40] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 267-292.
- [41] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251-277.
- [42] E. N. Nikolaevskaya, M. A. Syroeshkin, M. P. Egorov, S. S. Karlov, *Coord. Chem. Rev.* **2025**, 530, 216469.
- [43] J. V. Scibelli, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 924-925.
- [44] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990.
- [45] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895-896.

- [46] Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806-4811.
- [47] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. Lappert, J. Atwood, R. Rogers, M. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088-2089.
- [48] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678-9842.
- [49] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6409-6415.
- [50] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
- [51] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [52] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1846-1848.
- [53] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.
- [54] M. S. Nechaev, *Organometallics* **2021**, *40*, 3408-3423.
- [55] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640-5643.
- [56] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785-6791.
- [57] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602-5606.
- [58] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551-556.
- [59] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874-2881.
- [60] A. G. Davies, *Organotin Chemistry, Vol. 2*, Wiley-VCH **2004**.
- [61] J.-J. Maudrich, F. Diab, S. Weiß, M. Widemann, T. Dema, H. Schubert, K. M. Krebs, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15758-15768.
- [62] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4426-4434.
- [63] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, M. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2729-2735.
- [64] T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4176-4197.
- [65] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028-3031.
- [66] T. J. Hadlington, C. E. Kefalidis, L. Maron, C. Jones, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1853-1859.
- [67] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [68] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 144-151.
- [69] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130-2137.

- [70] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fetting, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16197-16208.
- [71] E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2008**, 4336-4343.
- [72] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6542-6545.
- [73] S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10238-10240.
- [74] M. Widemann, S. Jeggle, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3999-4009.
- [75] A. Rit, R. Tirfoin, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 378-382.
- [76] S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2709-2712.
- [77] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789-899.
- [78] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982-14024.
- [79] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [80] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604.
- [81] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, 1st Edition, Springer Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [82] Z. Rappoport, *The chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Vol. 2*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2002**.
- [83] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11-49.
- [84] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019-1047.
- [85] T. J. Hadlington, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 9718-9737.
- [86] T. J. Hadlington, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 9738-9831.
- [87] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [88] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651-663.
- [89] T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576-1584.
- [90] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106-5139.
- [91] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717-774.
- [92] M. Álvarez, M. Besora, F. Molina, F. Maseras, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4837-4843.

- [93] T. R. Hoye, K. Chen, J. R. Vyvyan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2806-2809.
- [94] T. Matsubara, *Organometallics* **2001**, *20*, 1462-1471.
- [95] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 775-783.
- [96] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [97] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- [98] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1664-1665.
- [99] J. D. Cotton, P. J. Davison, D. E. Goldberg, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 893-895.
- [100] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275-2286.
- [101] M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 458-459.
- [102] M. Navarro, J. J. Moreno, M. Pérez-Jiménez, J. Campos, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11220-11235.
- [103] J. Baumgartner, C. Marschner, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, *34*, 119-152.
- [104] R. J. Somerville, J. Campos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 3488-3498.
- [105] M. R. Elsby, R. T. Baker, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8933-8987.
- [106] T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7470-7474.
- [107] P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, *28*, 5082-5089.
- [108] K. E. Litz, K. Henderson, R. W. Gourley, M. M. B. Holl, *Organometallics* **1995**, *14*, 5008-5010.
- [109] K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7484-7492.
- [110] Z. B. Cygan, T., K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2002**, *21*, 5373-5381.
- [111] V. Y. Lee, S. Horiguchi, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4224-4227.
- [112] V. Y. Lee, S. Aoki, T. Yokoyama, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, J.-D. Guo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2987-2990.
- [113] M. T. Whited, J. Zhang, A. M. Conley, S. Ma, D. E. Janzen, D. Kohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1615-1619.
- [114] J. S. Price, D. J. H. Emslie, *Organometallics* **2020**, *39*, 4618-4628.
- [115] J. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C79.
- [116] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [117] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456-4460.

- [118] K. K. Pandey, P. Patidar, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 702, 59-66.
- [119] K. K. Pandey, A. Lledós, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2748-2759.
- [120] K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1660-1668.
- [121] L. R. Maurer, J. Rump, A. C. Filippou, *Inorganics* **2023**, 11, 129.
- [122] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1439-1448.
- [123] N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 832-836.
- [124] M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6290-6299.
- [125] S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 264-271.
- [126] H. Hashimoto, H. Tobita, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 355, 362-379.
- [127] H. Hashimoto, K. Nagata, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 778-787.
- [128] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 564-565.
- [129] L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2935-2935.
- [130] A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 227-324.
- [131] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145-180.
- [132] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748-3759.
- [133] M. Kamitani, B. Pinter, K. Searles, M. G. Crestani, A. Hickey, B. C. Manor, P. J. Carroll, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11872-11875.
- [134] J. Rao, S. Dong, C. Yang, Q. Liu, X. Leng, D. Wang, J. Zhu, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 25766-25775.
- [135] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2794-2819.
- [136] M. Cui, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 12546-12566.
- [137] R. E. Da Re, M. D. Hopkins, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1396-1409.
- [138] A. C. Filippou, D. Hoffmann, G. Schnakenburg, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 6290-6299.
- [139] M. Matsuoka, K. Nagata, R. Ohno, T. Matsuo, H. Tobita, H. Hashimoto, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202303765.
- [140] A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 565-570.
- [141] K. Nagata, H. Omura, M. Matsuoka, H. Tobita, H. Hashimoto, *Organometallics* **2023**, 42, 1131-1138.
- [142] F. Seeger, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2026**.

- 
- [143] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 650-656.
- [144] A. C. Filippou, A. Barandov, G. Schnakenburg, B. Lewall, M. van Gastel, A. Marchanka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 789-793.
- [145] A. C. Filippou, K. W. Stumpf, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2012**, *31*, 748-755.
- [146] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, *21*, 653-661.
- [147] A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, N. Weidemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5979-5985.
- [148] A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2243-2247.
- [149] J. D. Queen, A. C. Phung, C. A. Caputo, J. C. Fetting, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2233-2237.
- [150] H. Hashimoto, K. Watanabe, T. Yoshimoto, N. Hayakawa, T. Matsuo, H. Tobita, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302470.
- [151] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296-3300.
- [152] D. Wang, H. Chen, Y. He, X. Chen, L. Zhang, G. Tan, *Chin. J. Chem.* **2024**, *42*, 736-742.
- [153] J. Hicks, T. J. Hadlington, C. Schenk, J. Li, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 323-329.
- [154] P. Ghana, M. I. Arz, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7187-7198.
- [155] P. Ghana, M. I. Arz, G. Schnakenburg, M. Straßmann, A. C. Filippou, *Organometallics* **2017**, *37*, 772-780.
- [156] K. Tomer, G. Schnakenburg, U. Das, A. Filippou, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 7773-7793.
- [157] T. P. Dhungana, H. Hashimoto, M. Ray, H. Tobita, *Organometallics* **2020**, *39*, 4350-4361.
- [158] T. Fukuda, T. Yoshimoto, H. Hashimoto, H. Tobita, *Organometallics* **2016**, *35*, 921-924.
- [159] Y. N. Lebedev, U. Das, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Organometallics* **2017**, *36*, 1530-1540.
- [160] P. Ghana, J. Rump, G. Schnakenburg, M. I. Arz, A. C. Filippou, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 420-432.
- [161] T. Yoshimoto, H. Hashimoto, N. Hayakawa, T. Matsuo, H. Tobita, *Organometallics* **2016**, *35*, 3444-3447.
- [162] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5799-5802.
- [163] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2004**, *23*, 4503-4512.

- [164] A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6674-6678.
- [165] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2003**, *22*, 3339-3341.
- [166] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2778-2781.
- [167] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 445-447.
- [168] A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6133-6137.
- [169] H. Hashimoto, T. Fukuda, H. Tobita, M. Ray, S. Sakaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2930.
- [170] A. C. Filippou, P. Ghana, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11525-11528.
- [171] A. C. Filippou, U. Chakraborty, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5676-5686.
- [172] P. G. Hayes, Z. Xu, C. Beddie, J. M. Keith, M. B. Hall, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11780-11783.
- [173] P. M. Keil, T. J. Hadlington, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3011-3014.
- [174] S. Saini, A. Agarwal, S. K. Bose, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 17055-17075.
- [175] R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11966-11967.
- [176] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *848*, 89-94.
- [177] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1122-1126.
- [178] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4232-4234.
- [179] T. Fukuda, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 80-83.
- [180] J. D. Protasiewicz, A. Masschelein, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 808-810.
- [181] D. L. M. Suess, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12580-12583.
- [182] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1167-1169.
- [183] A. C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 201-223.
- [184] A. C. Filippou, P. Hofmann, P. Kiprof, H. R. Schmid, C. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 233-247.
- [185] Y. Wang, J. J. R. F. Da Silva, A. J. L. Pombeiro, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, R. A. Henderson, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1183-1191.
- [186] J. A. Buss, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16466-16477.
- [187] Q. Zhu, J. C. Fettingner, P. Vasko, P. P. Power, *Organometallics* **2020**, *39*, 4629-4636.

- [188] M. Bamberg, T. Gasevic, J. Martinez Fernandez, T. G. Saint-Denis, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 38732-38742.
- [189] Y. Liu, F. F. Westermair, I. Becker, S. Hauer, M. Bodensteiner, C. Hennig, G. Balázs, F. Meyer, R. M. Gschwind, R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 7083-7093.
- [190] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1062-1063.
- [191] R. Uson, J. Fornies, L. R. Falvello, M. A. Uson, I. Uson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3697-3698.
- [192] E. T. Ouellette, A. Carpentier, I. Joseph Brackbill, T. D. Lohrey, I. Douair, L. Maron, R. G. Bergman, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 2083-2092.
- [193] M. Bamberg, T. Gasevic, J. Martinez Fernandez, T. D. Tilley, *Organometallics* **2026**, *45*, 96-101.
- [194] R. C. Handford, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 24690-24697.
- [195] J. Manegold, A. Ebisch, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202404201.
- [196] H. Lei, J.-D. Guo, J. C. Fetting, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, *30*, 6316-6322.
- [197] M. L. McCrea-Hendrick, C. A. Caputo, J. Linnera, P. Vasko, C. M. Weinstein, J. C. Fetting, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2016**, *35*, 2759-2767.
- [198] C. M. Hoidn, C. Rödl, M. L. McCrea-Hendrick, T. Block, R. Pöttgen, A. W. Ehlers, P. P. Power, R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13195-13199.
- [199] T. G. Stait-Denis, B. Zhang, N. S. Settineri, R. C. Handford, M. B. Hall, T. D. Tilley, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202301863.
- [200] T. Fukuda, C. Fontanilla, T. Komuro, H. Tobita, H. Hashimoto, *Organometallics* **2025**, *44*, 2512-2515.
- [201] K. K. Pandey, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 3395-3403.
- [202] K. K. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 134-141.
- [203] L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 352-356.
- [204] H. Hashimoto, T. Tsubota, T. Fukuda, H. Tobita, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1196-1197.
- [205] A. Shinohara, J. McBee, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8081-8083.
- [206] P. W. Smith, R. C. Handford, T. D. Tilley, *Organometallics* **2019**, *38*, 4060-4065.
- [207] H.-J. Liu, J. Guihaumé, T. Davin, C. Raynaud, O. Eisenstein, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13991-13994.
- [208] P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4606-4607.
- [209] E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989-1003.

- [210] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795-1818.
- [211] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, 16, 73-186.
- [212] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1999**, 38, 203-264.
- [213] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 217-227.
- [214] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1990**, 22, 249-306.
- [215] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2002**, 47, 1-37.
- [216] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958-964.
- [217] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, 11, 3920-3922.
- [218] R. Hammer, H.-F. Klein, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 138-143.
- [219] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754-1757.
- [220] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 938-955.
- [221] J. Langer, W. Imhof, M. J. Fabra, P. García-Orduña, H. Görls, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Westerhausen, *Organometallics* **2010**, 29, 1642-1651.
- [222] M. G. Crestani, A. Steffen, A. M. Kenwright, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Organometallics* **2009**, 28, 2904-2914.
- [223] O. Blum, J. C. Calabrese, F. Frolow, D. Milstein, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 174, 149-151.
- [224] U. Casellato, B. Corain, R. Graziani, B. Longato, G. Pilloni, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1193-1198.
- [225] M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 4602-4610.
- [226] N. Hayakawa, T. Sugahara, Y. Numata, H. Kawaai, K. Yamatani, S. Nishimura, S. Goda, Y. Suzuki, T. Tanikawa, H. Nakai, D. Hashizume, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 814-822.
- [227] M. Auer, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 5950-5961.
- [228] L. Hackl, A. R. Petrov, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 16148-16155.
- [229] A. K. Swarnakar, S. M. McDonald, K. C. Deutsch, P. Choi, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8662-8671.
- [230] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524-3525.
- [231] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1252-1258.
- [232] A. L. Balch, F. Neve, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3395-3402.

- [233] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 890-894.
- [234] A.-M. Li, Y. Wang, D. O. Downing, F. Chen, P. Zavalij, A. Muñoz-Castro, B. W. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 5824-5833.
- [235] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7065-7103.
- [236] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1770-1781.
- [237] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10302-10309.
- [238] P.-A. Payard, L. A. Perego, L. Grimaud, I. Ciofini, *Organometallics* **2020**, 39, 3121-3130.
- [239] A. D. Hunter, T. R. Williams, B. M. Zarzyczny, H. W. Bottesch, II, S. A. Dolan, K. A. McDowell, D. N. Thomas, C. H. Mahler, *Organometallics* **2016**, 35, 2701-2706.
- [240] N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 832-836.
- [241] C. Xu, F. Cao, X. Chen, M. Chen, Z. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 1207-1213.
- [242] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18622-18625.
- [243] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755-1757.
- [244] Y. Murata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16768-16770.
- [245] T. Sugahara, J.-D. Guo, D. Hashizume, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 13318-13322.
- [246] T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10199-10203.
- [247] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5930-5931.
- [248] Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fetting, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 461-468.
- [249] 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, 11626-11636.
- [250] T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, J.-D. Guo, S. Nagase, R. Streubel, N. Tokitoh, *Organometallics* **2015**, 34, 2106-2109.
- [251] J. D. Queen, P. P. Power, *Organometallics* **2025**.
- [252] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091-2101.
- [253] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 361-365.
- [254] R. D. Adams, E. Trufan, *Organometallics* **2010**, 29, 4346-4353.

- [255] B. Mairychová, L. Dostál, A. Růžicka, L. Beneš, R. Jambor, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 699, 1-4.
- [256] E. Simón-Manso, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **2005**, 44, 1148-1151.
- [257] T. Tanikawa, Y. Ueno, S. Konaka, Y. Numata, M. Imai, K. Ota, H. Fueno, K. Tanaka, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Asian J.* **2025**, 20, e202401847.
- [258] T. J. Malosh, J. R. Shapley, R. J. Lawson, D. N. T. Hay, T. N. Rohrabough, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 745-746, 98-105.
- [259] M. Gómez, N. Rendón, E. Álvarez, K. Mereiter, M. L. Poveda, M. Paneque, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 16346-16356.
- [260] J. Yuan, C. J. Bourgeois, A. L. Rheingold, R. P. Hughes, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19528-19542.
- [261] J. Browning, K. R. Dixon, R. W. Hilt, N. J. Meanwell, F. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 389-401.
- [262] J. Keeffe, A. Kresge, N. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4862-4868.
- [263] Y. Chiang, A. Kresge, N. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3977-3980.
- [264] Y. Chiang, A. J. Kresge, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6392-6395.
- [265] M. A. Bennett, J. L. Latten, L. J. Ayers, D. L. Thorn, in *Inorg. Synth.*, **1989**, pp. 200-203.
- [266] R. Mahrwald, D. Evans, *Modern aldol reactions, Vol. 1*, Wiley Online Library, **2004**.
- [267] P. R. Ellis, J. M. Pearson, A. Haynes, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1994**, 13, 3215-3226.
- [268] N. Burke, A. Singhal, M. Hintz, J. Ley, H. Hui, L. Smith, D. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 74-79.
- [269] J. L. Thorman, I. A. Guzei, V. G. Young, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2344-2351.
- [270] A. O'Reilly, M. J. Evans, C. L. McMullin, J. R. Fulton, M. P. Coles, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202302999.
- [271] A. Dmitrienko, M. Pilkington, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5730-5736.
- [272] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5354-5359.
- [273] M. E. Slaney, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2012**, 31, 1384-1396.
- [274] T. J. MacDougall, A. Llamazares, O. Kuhnert, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics* **2011**, 30, 952-964.
- [275] R. Sanderson, *Science* **1952**, 116, 41-42.
- [276] Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, 25, 4113-4117.
- [277] M. Cardona, *Phys. Status Solidi B* **1983**, 118, 463-481.

- [278] A. N. Egorochkin, S. Y. Khorshev, E. I. Sevastyanova, S. K. Ratushnaya, J. Satge, P. Riviere, J. Barrau, S. Richelme, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 175-183.
- [279] U. Weber, H. Thiele, *NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis, Vol. 1*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [280] K. H. A. O. Starzewski, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Helv. Chim. Acta.* **1982**, *65*, 785-797.
- [281] H. Moriyama, P. S. Pregosin, Y. Saito, T. Yamakawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2329-2332.
- [282] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ed Edition, John Wiley & Sons, **1985**.
- [283] A. Fatah, D. Ghereg, J. Escudié, N. Saffon, S. Ladeira, H. Ranaivonjatovo, *Organometallics* **2012**, *31*, 6148-6153.
- [284] D. Ghereg, H. Gornitzka, J. Escudié, S. Ladeira, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10497-10505.
- [285] Y.-H. Chang, K. Takeuchi, M. Wakioka, F. Ozawa, *Organometallics* **2015**, *34*, 1957-1962.
- [286] H. Lei, J. C. Fettingner, P. P. Power, *Organometallics* **2010**, *29*, 5585-5590.
- [287] M. Weidenbruch, A. Stilter, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. v. Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 67-70.
- [288] B. A. Lindquist, S. A. Corcelli, *J. Phys. Chem.B* **2008**, *112*, 6301-6303.
- [289] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302-2322.
- [290] G. W. Margulieux, M. J. Bezdek, Z. R. Turner, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6110-6113.
- [291] M. J. Bezdek, S. Guo, P. J. Chirik, *Science* **2016**, *354*, 730-733.
- [292] G. P. Connor, D. Delony, J. E. Weber, B. Q. Mercado, J. B. Curley, S. Schneider, J. M. Mayer, P. L. Holland, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 4010-4018.
- [293] M. G. Scheibel, J. Abbenseth, M. Kinauer, F. W. Heinemann, C. Würtele, B. de Bruin, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9290-9302.
- [294] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
- [295] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 971-973.
- [296] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080-1082.
- [297] L. Nurdin, Y. Yang, P. G. N. Neate, W. E. Piers, L. Maron, M. L. Neidig, J.-B. Lin, B. S. Gelfand, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2231-2241.
- [298] M. Zweigart, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 12452-12458.
- [299] D. Sarkar, P. Vasko, L. Ying, J. J. Struijs, L. P. Griffin, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202502326.

- [300] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031-2034.
- [301] M. K. Sharma, C. Wölper, G. Haberhauer, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, *65*, e25581.
- [302] Á. García-Romero, I. Fernandez, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202509661.
- [303] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038-3046.
- [304] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600-4601.
- [305] A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 798-800.
- [306] D. C. H. Do, A. V. Protchenko, M. Á. Fuentes, J. Hicks, P. Vasko, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4684-4687.
- [307] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272-16282.
- [308] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268-12269.
- [309] M. J. Reveley, J. Feld, D. Temerova, E. S. Yang, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301542.
- [310] A. V. Protchenko, J. I. Bates, L. M. A. Saleh, M. P. Blake, A. D. Schwarz, E. L. Kolychev, A. L. Thompson, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4555-4564.
- [311] T. P. Robinson, D. M. De Rosa, S. Aldridge, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13962-13967.
- [312] A. L. Humphries, G. A. Tellier, M. D. Smith, A. R. Chianese, D. V. Peryshkov, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 33159-33168.
- [313] Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11791-11794.
- [314] G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3221-3226.
- [315] P. Švec, M. A. Samsonov, Z. Růžicková, J. Brus, A. Růžicka, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5519-5529.
- [316] Z. Padělková, A. Havlík, P. Švec, M. S. Nechaev, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2651-2657.
- [317] J. Zechovský, O. Mrózek, M. Samsonov, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6321-6332.
- [318] M. Fischer, M. M. Roy, L. L. Wales, M. A. Ellwanger, C. McManus, A. F. Roper, A. Heilmann, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211616.
- [319] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812-9826.
- [320] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13810-13820.

- [321] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2247-2253.
- [322] P. E. Hansen, M. Vakili, F. S. Kamounah, J. Spanget-Larsen, *Molecules* **2021**, *26*, 7651.
- [323] L. K. Dyall, *Spectrochim. Acta. A* **1988**, *44*, 283-287.
- [324] S.-T. Zheng, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 861-863.
- [325] J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, R. Gobetto, L. González-Álvarez, C. Nervi, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Organometallics* **2016**, *35*, 1761-1770.
- [326] K. Sugamata, T. Asakawa, D. Hashizume, M. Minoura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302836.
- [327] A. Kuroda, N. Fujita, T. Horita, K. Ota, A. Rosas-Sánchez, M. Hoshino, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 828-831.
- [328] M. Saito, M. Nakamura, T. Tajima, *Heterocycles* **2009**, *78*, 657.
- [329] E. Bonnefille, S. Mazières, N. Saffon, C. Couret, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2246-2251.
- [330] J. Beckmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 939-941.
- [331] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Ikeda, M. Yoshioka, M. Biesemans, R. Willem, M. Minoura, M. Saito, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 542-548.
- [332] L. Pu, N. J. Hardman, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 5105-5109.
- [333] K. Sugamata, T. Asakawa, M. Minoura, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7072-7078.
- [334] T. Svoboda, J. Warneke, A. Růžicka, L. Dostál, J. Beckmann, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *797*, 171-173.
- [335] T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2006**, *25*, 3552-3553.
- [336] J. Henning, K. Eichele, R. F. Fink, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, *33*, 3904-3918.
- [337] G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. Da Lio, *Organometallics* **2013**, *32*, 3651-3661.
- [338] S. Kossel, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Crystallogr. E* **2010**, *66*, m811.
- [339] E. Bonnefille, S. Mazières, N. El Hawi, H. Gornitzka, C. Couret, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5619-5625.
- [340] C. S. Weinert, A. E. Fenwick, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Dalton Trans.* **2003**, 532-539.
- [341] A. E. Wetherby, C. R. Samanamu, A. C. Schrick, A. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 89-95.
- [342] S. Ozturk, M. Akkurt, T. R. Kok, H.-K. Fun, *Acta Crystallogr. E* **2003**, *59*, m1018-m1019.
- [343] M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 121-129.

- [344] M. Schleep, C. Hettich, J. M. Glatz, D. Kratzert, W. Beichel, J. Velázquez Rojas, H. Scherer, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 301-308.
- [345] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777-779.
- [346] V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, Y. A. Ustynyuk, M. Y. Antipin, M. S. Nechaev, R. West, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 774-777.
- [347] J. E. Drake, J. Yang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2968-2974.
- [348] K. L. Hurni, P. A. Rupar, N. C. Payne, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, *26*, 5569-5575.
- [349] H.-D. Yin, C.-H. Wang, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 383-383.
- [350] D. Simon, K. Häberle, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *267*, 133-142.
- [351] C. Glidewell, D. C. Liles, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 291-297.
- [352] J.-T. Lu, S.-S. Chen, M. Du, L.-F. Tang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 448-453.
- [353] C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, D. Patel, J. D. Smith, S. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 49-53.
- [354] N. W. Alcock, J. Culver, S. M. Roe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1477-1484.
- [355] P. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jacobi, A. Driess, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 687-699.
- [356] H. Preut, F. Huber, M. Gielen, *Acta Crystallogr. C* **1990**, *46*, 2071-2073.
- [357] J. D. Donaldson, S. M. Grimes, S. Calogero, U. Russo, G. Valle, P. J. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, 173-177.
- [358] S. Wang, T. J. Sherbow, L. A. Berben, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 590-593.
- [359] M. Stender, L. Pu, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1820-1824.
- [360] M. Hailmann, B. Hupp, A. Himmelsbach, F. Keppner, P. T. Hennig, R. Bertermann, A. Steffen, M. Finze, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9351-9354.
- [361] A. Gorrane, H. Garcia, A. Corma, E. Álvarez, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12239-12244.
- [362] A. Das, C. Dash, M. Yousufuddin, M. A. Celik, G. Frenking, H. V. R. Dias, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4006-4009.
- [363] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1894-1895.
- [364] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1216-1220.
- [365] T. N. Hooper, M. Green, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2313-2315.
- [366] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766-1775.
- [367] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028-9072.

- [368] G. R. Clark, C. M. Cochrane, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, C35-C38.
- [369] J. Jeffery, P. Jellis, F. Stone, *Organometallics* **1994**, *13*, 2651-2661.
- [370] N. Carr, M. C. Gimeno, J. E. Goldberg, M. U. Pilotti, F. G. A. Stone, I. Topaloglu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2253-2261.
- [371] T. P. Pell, B. D. Stringer, C. Tubaro, C. F. Hogan, D. J. Wilson, P. J. Barnard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3661-3674.
- [372] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370-412.
- [373] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391-400.
- [374] D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6026-6034.
- [375] S. Bajo, M. M. Alcaide, J. López-Serrano, J. Campos, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15519-15523.
- [376] Z. Dong, K. Bedbur, M. Schmidtman, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3052-3060.
- [377] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3896-3903.
- [378] A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2919-2920.
- [379] L. Wang, G. Zhen, Y. Li, M. Kira, L. Yan, X.-Y. Chang, L. Huang, Z. Li, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1785.
- [380] R. D. Adams, G. Elpitiya, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8042-8048.
- [381] R. D. Adams, M. Chen, X. Yang, *Organometallics* **2012**, *31*, 3588-3598.
- [382] E. Serrano-Díez, A. Pita-Milleiro, J. Rangel-García, J. J. Moreno, M. Roselló-Merino, J. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 1271-1281.
- [383] A. L. Casalnuovo, L. H. Pignolet, J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5957-5958.
- [384] A. L. Casalnuovo, T. Laska, P. V. Nilsson, J. Olofson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 233-235.
- [385] M. I. Bruce, G. A. Koutsantonis, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 77-94.
- [386] T. Chihara, M. Sato, H. Konomoto, S. Kamiguchi, H. Ogawa, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2295-2299.
- [387] J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1083-1091.
- [388] A. G. Sykes, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7247-7254.
- [389] M. A. Luke, D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, R. W. M. Wardle, *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 37-41.

- [390] H. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6825-6827.
- [391] M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1304-1313.
- [392] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564-565.
- [393] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444-4446.
- [394] H. Zhu, J. Chai, H. Fan, H. W. Roesky, C. He, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. A. Merrill, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5090-5093.
- [395] J. M. L. Baeza, H. Xu, S. Takahashi, A. Baceiredo, R. S. R. Guerrero, D. Hashizume, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202505181.
- [396] D. Sarkar, P. Vasko, A. F. Roper, A. E. Crumpton, M. M. D. Roy, L. P. Griffin, C. Bogle, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 11792-11800.
- [397] H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 4027-4038.
- [398] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94-97.
- [399] M. Molon, C. Gemel, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 573-578.
- [400] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 70-72.
- [401] T. Steinke, M. Cokoja, C. Gemel, A. Kempter, A. Krapp, G. Frenking, U. Zenneck, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2943-2946.
- [402] T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5021-5026.
- [403] J. Hornung, M. Muhr, M. Schütz, P. Heiß, J. Stephan, C. Jandl, C. Gemel, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 11381-11389.
- [404] J. Hornung, J. Weßing, P. Jerabek, C. Gemel, A. Pöthig, G. Frenking, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12657-12664.
- [405] M. Molon, T. Bollermann, C. Gemel, J. Schaumann, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10769-10774.
- [406] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2299-2302.
- [407] B. Buchin, T. Steinke, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2756-2762.
- [408] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636-1646.
- [409] D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, N. Fröhlich, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 4583-4588.
- [410] I. Antsiburov, J. Stephan, R. J. J. Weininger, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 17331-17339.

- [411] M. Schütz, C. Gemel, M. Muhr, C. Jandl, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, R. A. Fischer, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6588-6599.
- [412] I. Antsiburov, M. Schütz, R. Bühler, M. Muhr, J. Stephan, C. Gemel, W. Klein, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 3749-3756.
- [413] V. T. Nguyen, Q. Lai, N. Witayapaisitsan, N. Bhuvanesh, P. Surawatanawong, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2023**, *42*, 3120-3129.
- [414] S. Morisako, S. Watanabe, S. Ikemoto, S. Muratsugu, M. Tada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15031-15035.
- [415] C. Hu, L. L. Liu, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 3592-3600.
- [416] R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 295.
- [417] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871-885.
- [418] U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260-262.
- [419] K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mahieu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 122-134.
- [420] M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 250-260.
- [421] F. Krätschmer, X. Sun, S. Gillhuber, H. Kucher, Y. J. Franzke, F. Weigend, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203583.
- [422] G. W. Bushnell, D. T. Eadie, A. Pidcock, A. R. Sam, R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, E. T. Brennan, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5837-5839.
- [423] A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886-5890.
- [424] W. E. Piers, R. M. Whittall, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stronks, P. H. Krygsmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 4015-4022.
- [425] M. Kretschmer, P. S. Pregosin, H. Rügger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 87-98.
- [426] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063-2096.
- [427] S. Gomosta, S. Kar, A. N. Pradhan, S. Bairagi, V. Ramkumar, S. Ghosh, *Organometallics* **2021**, *40*, 529-538.
- [428] N. C. Bhounik, T. K. Saha, S. Ghosh, V. N. Nesterov, M. G. Richmond, S. E. Kabir, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *911*, 121133.
- [429] J. B. Pelayo-Vázquez, F. J. González-Bravo, M. A. Leyva, M. J. Rosales-Hoz, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *812*, 207-216.
- [430] X. Tan, B. Li, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *735*, 72-79.
- [431] Y. Chi, J. W. Lan, S. M. Peng, G. H. Lee, *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 421-432.
- [432] W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 526-527.

- [433] M. Bortoluzzi, A. Ceriotti, I. Ciabatti, R. Della Pergola, C. Femoni, M. Carmela Iapalucci, A. Storione, S. Zacchini, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5001-5013.
- [434] S. M. Tetrick, F. S. Tham, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6193-6194.
- [435] H. Uekusa, S. Ohba, Y. Saito, M. Kato, O. W. Steward, T. Tokii, Y. Muto, *Acta Crystallogr. C* **1990**, 46, 1805-1812.
- [436] R. D. Adams, M. Chen, E. Trufan, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2894-2898.
- [437] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W. T. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, C50-C53.
- [438] E. G. Lundquist, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8309-8310.
- [439] E. G. Lundquist, J. C. Huffman, K. Folting, B. E. Mann, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 128-134.
- [440] R. Lalrempuia, A. Stasch, C. Jones, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4383-4388.
- [441] A. A. Lozano, M. Sáez, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, G. López, G. García, M. a. D. Santana, *Dalton Trans.* **2006**, 3906-3911.
- [442] L. Du, S. Zhang, Y. Ding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1039-1041.
- [443] P. J. Ogren, *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 117.
- [444] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [445] L.-Z. Chen, X.-X. Cao, Y.-Y. Dan, *J. Chem. Res.* **2015**, 39, 14-19.
- [446] M. Joost, M. Nieger, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics* **2020**, 39, 1762-1771.
- [447] R. C. Handford, M. A. Nesbit, P. W. Smith, R. D. Britt, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 358-367.
- [448] J.-J. Maudrich, M. Widemann, F. Diab, R. H. Kern, P. Sirsch, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 16081-16087.
- [449] H. Ruppert, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202116615.
- [450] H. Jing, S. K. Edulji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4315-4327.
- [451] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1358-1363.
- [452] F. L. Cook, T. C. Caruso, M. P. Byrne, C. W. Bowers, D. H. Speck, C. L. Liotta, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 4029-4032.
- [453] C. L. Liotta, J. Berkner, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2001**.
- [454] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188-5240.

- [455] T. Wellnitz, E. Zander, L. Wüst, J. Boardman, M. Neubauer, S. Nees, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202506356.
- [456] R. H. Kern, N. Hiller, K. Eichele, H. Schubert, C. Tönshoff, H. Bettinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 7759.
- [457] R. H. Kern, *Dissertation*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2025**.
- [458] C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17530-17541.
- [459] R. Kimmich, R. H. Kern, M. Strienz, A. Koldemir, K. Eichele, R. Pöttgen, L. Wesemann, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400209.
- [460] J. J. Carbó, M. Gómez-Pantoja, A. Martín, M. Mena, J. M. Ricart, A. Salom-Català, C. Santamaría, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12157-12166.
- [461] I. G. Powers, C. Kiattisewee, K. C. Mullane, E. J. Schelter, C. Uyeda, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7694-7697.
- [462] A. F. R. Kilpatrick, J. C. Green, F. G. N. Cloke, *Organometallics* **2017**, *36*, 352-362.
- [463] G. Besenyei, L. Párkányi, G. Szalontai, S. Holly, I. Pápai, G. Keresztury, A. Nagy, *Dalton Trans.* **2004**, 2041-2050.
- [464] Q. Wen, T. Rajeshkumar, L. Maron, X. Leng, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200540.
- [465] Y. Wielstra, A. Meetsma, S. Gambarotta, S. Khan, *Organometallics* **1990**, *9*, 876-879.
- [466] K. M. Carsch, J. T. Lukens, I. M. DiMucci, D. A. Iovan, S.-L. Zheng, K. M. Lancaster, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2264-2276.
- [467] M. K. Zart, D. Powell, A. S. Borovik, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2397-2402.
- [468] A. Caise, L. P. Griffin, C. McManus, A. Heilmann, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202117496.
- [469] A. Caise, A. E. Crumpton, P. Vasko, J. Hicks, C. McManus, N. H. Rees, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114926.
- [470] S. Knoll, F. Tschwatschal, T. Ristau, T. Gelbrich, R. Borsdorf, G. Zahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 141-146.
- [471] J. A. Kelly, M. Juckel, T. J. Hadlington, I. Fernández, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2773-2785.
- [472] J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611-8614.
- [473] F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**, *37*, 1773-1780.
- [474] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *112*, 83-90.
- [475] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545-5547.
- [476] J. L. Herdé, C. V. Senoff, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 1029-1031.

- [477] T. Herskovitz, C. Kampe, H. D. Kaesz, W. M. Seidel, in *Inorg. Synth.*, **1982**, pp. 99-103.
- [478] R. S. Simons, J. C. Gallucci, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 224-228.
- [479] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 944-955.
- [480] L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 974-978.
- [481] J.-M. Lalancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3058-3062.
- [482] D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2126-2134.
- [483] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 489-505.
- [484] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, Göttingen, **2008**.
- [485] SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [486] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, University of Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [487] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849-854.
- [488] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [489] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281-1284.
- [490] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, 71, 3-8.
- [491] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112-122.
- [492] G. M. Sheldrick, SHELXL, University of Göttingen, Göttingen, **2018**.
- [493] P. Van der Sluis, A. Spek, *Acta Cryst. A* **1990**, 46, 194-201.
- [494] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [495] L. J. Farrugia, *Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565-565.
- [496] CorelDraw, Version 24.23.21.576, Ottawa, Kanada, **2023**, <https://www.coreldraw.com>.
- [497] D. Kratzert, I. Krossing, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, 51, 928-934.
- [498] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2022**, 12, e1606.
- [499] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
- [500] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327.
- [501] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2023**, 44, 381-396.
- [502] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 8499-8512.

- [503] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, 150.
- [504] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147.
- [505] D. Bykov, T. Petrenko, R. Izsák, S. Kossmann, U. Becker, E. Valeev, F. Neese, *Mol. Phys.* **2015**, 113, 1961-1977.
- [506] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73-78.
- [507] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1740-1747.
- [508] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800-8802.
- [509] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [510] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456-1465.
- [511] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132.
- [512] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057-1065.
- [513] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.
- [514] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563-2569.
- [515] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123-141.
- [516] E. D. Glendenning, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 7.0*, Theoretical Chemical Institute, University of Wisconsin, Madison, **2018**.
- [517] G. A. Zhurko, ChemCraft, <https://www.chemcraftprog.com>.
- [518] H. Kruse, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136.
- [519] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, *J. Chem. Phys.* **2021**, 154.
- [520] S. Lehtola, M. A. Marques, *J. Chem. Phys.* **2023**, 159.
- [521] S. Lehtola, C. Steigemann, M. J. Oliveira, M. A. Marques, *SoftwareX* **2018**, 7, 1-5.
- [522] M. A. Marques, M. J. Oliveira, T. Burnus, *Comput. Phys. Commun.* **2012**, 183, 2272-2281.
- [523] ADF2019.2013, Vrije Universiteit Amsterdam, **2019**, [www.scm.com](http://www.scm.com).
- [524] S. Wolff, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 895-905.
- [525] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 606-611.
- [526] J. Autschbach, E. Zurek, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4967-4972.
- [527] M. Krykunov, T. Ziegler, E. v. Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 1676-1683.
- [528] S. Wolff, T. Ziegler, E. Van Lenthe, E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7689-7698.

- [529] J. Autschbach, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2544-2554.
- [530] ChemDraw Professional, Version 23.21.21.23, Revvity Signals Software, Inc., Waltham, Massachusetts, USA.
- [531] Topspin, Version 4.1.4, Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts, USA.
- [532] Anthropic, *Claude* (Version Sonnet 4.6), **2025**, <https://claude.ai>.
- [533] Cambridge Structural Database (CCDC), <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.
- [534] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. B* **2002**, *58*, 389-397.

## **9 Lebenslauf**

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, N. Bârsan, B. Casu, T. Chassé, E. Chernick, K. Eichele, R. Fink, I. Fleischer, G. Gauglitz, J. Glaser, T. Grösser, S. Grond, C. Huhn, W. Jäger, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, A. Oprea, H. Peisert, M. Scheele, A. Schnepf, M. Schwarz, M. Seitz, P. Sirsch, S. Slama, U. Weimar, L. Wesemann, S. Wistuba, D. Zhang, K.-P. Zeller, T. Ziegler sowie dem Institut für Anorganische Chemie an der Eberhard Karls Universität Tübingen und E. Le Roux des Institutes für Chemie an der Universität Bergen (Norwegen).