

Mit N-heterocyclischem Gallylen stabilisierte niedervalente Ge₂- und Ge₄-Spezies**

Adinarayana Doddi, Christian Gemel, Manuela Winter, Roland A. Fischer,*
Catharina Goedecke, Henry S. Rzepa und Gernot Frenking*

Auf dem Gebiet der niedervalenten Verbindungen der Gruppen 13–15 wurden große Fortschritte erzielt. Die Disiliciumverbindungen $LSi=SiL$ ($L = :C\{N(2,6-iPr_2C_6H_3)CH\}_2$)^[1] sowie die eng verwandten Spezies E_2L_2 (z. B. „Ge₂“^[2], „P₂“^[3], „As₂“^[4]) sind Meilensteine der jüngeren Zeit,^[5] wobei quantenchemischen Untersuchungen zufolge auch die Kohlenstoff-analogen Verbindungen C_2L_2 zugänglich sein sollten.^[6] N-heterocyclische Carbene (NHC) erwiesen sich als Schlüssel zur Erforschung dieser Chemie. Schweratomige Gruppe-13,14-Analoga wie etwa Gallylene (NHGa), Silylene (NHSi) oder Germylene (NHGe) erweiterten nun das Arsenal der vielseitigen Lewis-Base-Liganden, mit denen reaktive Spezies und ungewöhnliche Bindungsverhältnisse stabilisiert werden können.^[7] Dies gilt insbesondere für die NHGa-Verbindung Ga(DDP) (DDP = HC(CMeNC₆H₃-2,6-iPr₂)₂),^[8] die sowohl als potenter Stabilisierungsligand wie auch als selektives Reduktionsmittel agiert. Diese einzigartige Kombination beider Eigenschaften konnte beispielsweise für die Synthese der metalloiden Zinncluster $Sn_7L'_2$, $Sn_7L'_4$ ^[9] und der Bismutene $Bi_2L'_2$ ($L' = (DDP)XGa$; X = Cl, CF₃SO₃) genutzt werden.^[10]

Hier berichten wir über die Reduktion von $GeCl_2$ mit Ga(DDP)/KC₈ und den Eigenschaften zweier interessanter Reaktionsprodukte (Abbildung 1), nämlich $Ge_2[Ge(DPP)]_2$ (**1**) und $Ge_4[Ge(DPP)]_2$ (**2**). Verbindung **1** weist einen planaren, viergliedrigen Ge_2Ga_2 -Ring mit den beiden NHGa-Liganden in einer Brückenstellung auf. Das bildet einen interessanten Gegensatz zu den in Ketten angeordneten verwandten Verbindungen $LGe=GeL$ ^[3] mit endständigen NHC-Liganden L. Die Struktur von **2** leitet sich von einem Ge₄-Tetraeder ab, in dem je ein Ga(DDP)-Ligand an zwei ge-

genüberliegende Ge-Ge-Kanten koordiniert. Dieses Strukturmotiv ist für ligandenstabilisierte Halbmetallcluster Ge_nR_m ($n > m$; R = sperriges Aryl, Silylameide usw.) bisher unbekannt.^[11]

Die neuen Verbindungen $Ge_2[Ge(DPP)]_2$ (**1**) und $Ge_4[Ge(DPP)]_2$ (**2**) wurden nach Behandlung von (PCy₃)-GeCl₂ mit Ga(DDP)/KC₈ in THF (25 °C, 2 h) beziehungsweise (NHC)-GeCl₂ (NHC = :C{N(2,6-iPr₂C₆H₃)CH₂}) mit Ga(DDP) in Fluorbenzol (25 °C, 8d), in geringen Ausbeuten reproduzierbar isoliert (**1**, ca. 7%; **2**, ca. 11%) (siehe die Hintergrundinformationen, Schema S1). Bei **2** wurde das erwartete Nebenprodukt $Cl_2Ga(DDP)$ sowohl durch ¹H-NMR-Spektroskopie als auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Untersuchungen der Reaktionslösungen mit Flüssiginjektions-Felddesorptionsionisations-Massenspektrometrie (Liquid Injection Field Desorption Ionization Mass Spectrometry, LIFDI-MS) ergaben, dass die Bildung von **1** (*m/z* 1120.3, [M]⁺) und **2** (*m/z* 1264.08, [M]⁺) sehr schnell abläuft, wobei beide Cluster schon nach kurzen Reaktionszeiten (30 min) vorliegen. Das Verhältnis der Produkte ändert sich bei längeren Reaktionszeiten zugunsten von **2**. Es wurden keine anderen (größeren) Cluster durch LIFDI-MS gefunden (Details siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1a und S1b). Optimierungsversuche der Reaktionsbedingungen mit dem Ziel, selektivere Reaktionen zu erreichen und die gewünschten Produkte in höheren Ausbeuten zu isolieren, waren nicht erfolgreich. **1** und **2** wurden eindeutig charakterisiert durch NMR-Spektroskopie in Lösung, durch Analyse des Isotopenmusters der Molekülionenpeaks (LIFDI-MS; Abbildung S6a und S6b, Abbildung S7a und S7b), UV/VIS-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) und Elementaranalyse. Die Abwesenheit von Ge-H-Fragmenten wird durch ¹H-NMR- wie auch durch Raman- und IR-Spektroskopie bestätigt.^[12] Die experimentellen und vollständigen analytischen Details sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*, Verbindung **2** in der trigonalen Raumgruppe *P3₁21* mit der Hälfte des Moleküls sowie einem fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit.^[13] Beide Moleküle **1** und **2** weisen Symmetriezentren in der Festkörperstruktur auf. Der ebene, viergliedrige rautenförmige Ge_2Ga_2 -Ring von **1** enthält zwei äquivalente Ga-Ge-Bindungen von 2.3899(8) und 2.4113(8) Å Länge, die kürzer sind als bei **2** (2.5059(6) und 2.4755(6) Å). Der Ge(1)-Ge(1')-Abstand in **1** von 2.8714(11) Å ist viel größer als die vier Ge-Ge-Bindungen von **2**, die jeweils nur leicht vom Durchschnittswert (2.459 Å) abweichen und nahe dem Wert von

[*] A. Doddi, Dr. C. Gemel, M. Winter, Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Organometallics and Materials, Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: roland.fischer@rub.de

C. Goedecke, Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

Dr. H. S. Rzepa
Department of Chemistry
Imperial College, London (Großbritannien)

[**] Für die Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie wird gedankt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (detaillierte Informationen zu Experimenten, Analysen und Berechnungen zu den Verbindungen **1** und **2**) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204440> zu finden.

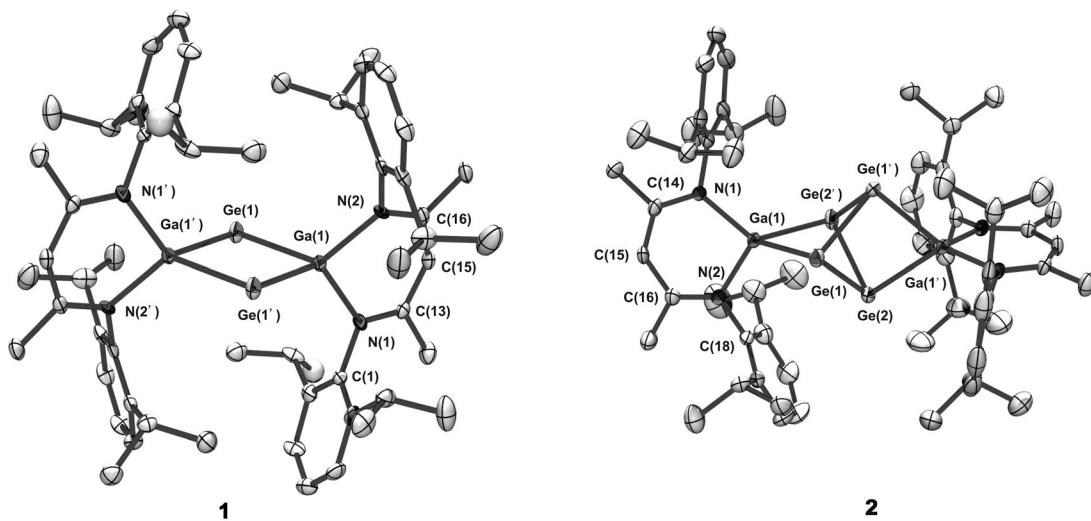


Abbildung 1. Molekülstrukturen von $\text{Ge}_2[\text{Ge}(\text{DDP})]_2$ (**1**) und $\text{Ge}_4[\text{Ge}(\text{DDP})]_2$ (**2**). Anisotrope Verschiebungsparameter werden mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Wasserstoffatome werden zur besseren Anschaulichkeit nicht gezeigt. Abstände [Å] und Winkel [°] des Ge_2Ga_2 -Kerns von **1**: $\text{Ge}(1)\text{-Ge}(1')$ 2.8714(11) [2.911], $\text{Ga}(1)\text{-Ge}(1)$ 2.4113(8) [2.467], $\text{Ga}(1)\text{-Ge}(1')$ 2.3899(8) [2.443], $\text{Ga}(1)\text{-Ga}(1')$ 3.848 [3.954]; $\text{Ge}(1)\text{-Ga}(1)\text{-Ge}(1')$ 73.46(3) [72.7]; $\text{Ga}(1)\text{-Ge}(1)\text{-Ga}(1')$ 106.54(3) [107.3]. (Entsprechende Werte aus DFT-Rechnungen für **1** auf dem BP86/SVP-Niveau sind in Klammern angegeben.) Ausgewählte Abstände [Å] des Ge_4Ga_2 -Kerns von **2**: $\text{Ge}(1)\text{-Ge}(1')$ 2.4545(9), $\text{Ge}(1)\text{-Ge}(2)$ 2.4637(6), $\text{Ge}(2)\text{-Ge}(2')$ 2.4609(9), $\text{Ga}(1)\text{-Ge}(1)$ 2.5062(6), $\text{Ga}(1')\text{-Ge}(2)$ 2.4750(6) Å. Weitere Details zur molekularen Strukturbestimmung und Bindungsparameter von **1** und **2** werden in Tabelle S1 der Hintergrundinformationen.

elementarem Germanium liegen (2.45 Å).^[14] Größere metalloide Ge_nR_m -Cluster ($n > 4$; $m < n$) weisen längere Ge-Ge-Kontakte auf, z. B. Ge_6R_2 (2.546(1)–2.886(2) Å; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2$; $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2$)^[15a] und Ge_8R_6 (2.50 bis 2.67 Å; $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$).^[15b] Die Struktur von **2** kann als abgeleitet von einem idealen Ge_4 -Tetraeder angesehen werden, wobei zwei gegenüberliegende Kanten durch das Einfügen von zwei carbenartigen $[\text{Ga}(\text{DDP})]$ -Liganden in *trans*-Stellung aufgeweitet werden, was zwei große Ge-Ge-Abstände von 2.952 Å ergibt. Verbindung **2** kann mit $\text{P}_4[\text{Al}(\text{DDP})]_2$ verglichen werden,^[16] das in einem ionischen Bindungsmodell als Addukt zweier kationischer $[\text{Al}(\text{DDP})]^{2+}$ -Einheiten an ein schmetterlingsförmiges P_4^{4-} -Zintl-Anion beschrieben werden kann. Verbindung **2** kann in gleicher Weise als Kontaktionenpaar eines Ge_4^{4-} -Anions und zweier $[\text{Ga}(\text{DDP})]^{2+}$ -Einheiten angesehen werden. Nach dieser Beschreibung wären die sehr großen Ge-Ge-Abstände von 2.952 Å als Ge-Ge-Bindung zu betrachten. (Anmerkung: das elektronenpräzise Ge_4^{4-} Zintl-Ion ist tetraedrisch.)

Wir haben quantenchemische Berechnungen^[17a] der Verbindungen **1** und **2** durchgeführt, um die elektronische Struktur und die Bindungsverhältnisse der beiden Moleküle zu analysieren. Wir beschränken uns hier auf die Verbindung **1**, die eine ungewöhnliche Bindungssituation aufweist. Eine detaillierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse beider Moleküle werden wir in einer ausführlicheren Arbeit liefern.^[17b] Wir haben die Geometrie der Modellverbindung **1M** auf BP86/SVP-Niveau optimiert, bei der die voluminösen N-Arylsubstituenten in **1** durch CH_3 ersetzt sind. Der Vergleich der wichtigsten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel (Abbildung 1 und Tabelle S2) von **1M** mit den experimentellen Werten von **1** zeigt eine gute Übereinstimmung. Die berechneten Ga-Ge- und Ga-N-Abstände sind etwas größer als die experimentellen Werte. Intermolekulare

Wechselwirkungen führen zumeist zu kürzeren Bindungen, insbesondere bei langen und schwachen Bindungen.^[18] Der berechnete Wert für den transannularen Ge-Ge-Abstand (2.911 Å) ist ebenfalls etwas größer als der experimentelle Wert (2.871 Å).

Abbildung 2 zeigt die Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ der Elektronendichte des Ge_2Ga_2 -Rings von **1M**. Das Konturdiagramm zeigt vier Ge-Ga-Bindungspfade und einen ringkritischen Punkt aber keine Ge-Ge-Bindungspfade. Es gibt vier kleine Bereiche von Ladungskonzentration ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, durchgezogene Linien) entlang der Ge-Ge-Bindungspfade, die sich auf der Ge-Seite des bindungskritischen Punktes befinden. Dies stimmt mit der höheren Elektronegativität von Ge (2.0) verglichen mit Ga (1.8) überein. Ein bemerkenswerter Aspekt der Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ist die Abwesenheit von Bereichen mit Elektronendichte an den Ge-Atomen, die auf ein freies σ -Elektronenpaar hinweisen würden. Letzteres wurde in der Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ der Elektronendichte an den Siliciumatomen in dem viergliedrigen Ring $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ gefunden. In dieser kürzlich synthetisierten Verbindung sind die beiden Ga-Atome des Ge_2Ga_2 -Rings durch N ersetzt.^[19] Wir weisen darauf hin, dass die Si-Atome im viergliedrigen Ring $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ an N-Atomen gebunden sind, die über freie π -Elektronenpaare verfügen und daher elektronische Ladung in die formal leeren $p(\pi)$ -AOs des Si donieren können. Die Ga-Atome in **1M** haben keine π -Elektronenpaare, was zu einer deutlich unterschiedlichen Bindungssituation an den zweifach koordinierten Ge-Atomen im Vergleich zum zweifach koordinierten Si im $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ führt. Der Unterschied kommt deutlich zum Vorschein, wenn die relevanten besetzten und leeren Valenzorbitale der beiden Moleküle verglichen werden.

Abbildung 3 zeigt die Form von zwei besetzten und zwei leeren Orbitalen von **1M**, die für die Diskussion der Bin-

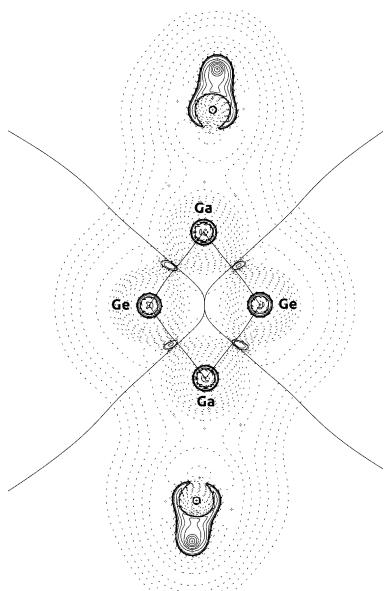


Abbildung 2. Konturliniendiagramm der Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(r)$ von **1M** in der Ebene des viergliedrigen Rings. Durchgezogene Linien geben Bereiche der Ladungskonzentration an ($\nabla^2\rho(r) < 0$) während gepunktete Linien Bereiche mit Ladungsmangel anzeigen ($\nabla^2\rho(r) > 0$). Die durchgezogenen Linien, die die Atomkerne verbinden, sind die Bindungspfade. Die durchgezogenen Linien, die die Atombereiche trennen, geben die Nullflussflächen an, die die Molekülebene schneiden.

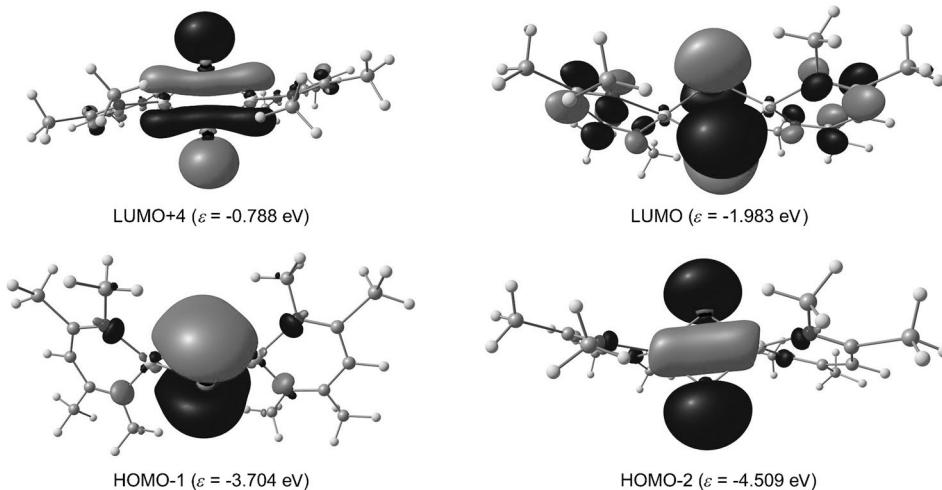


Abbildung 3. Formen und Eigenwerte ϵ leerer und besetzter Orbitale von **1M**, die für die Bindungssituation relevant sind.

dungssituation entscheidend sind. (Der vollständige Satz von besetzten Valenzorbitalen ist in Abbildung S20 gezeigt.) Das HOMO-1 und das LUMO von **1M** sind die Plus- und Minus-Kombination der senkrecht zur Ringebene liegenden $p(\pi_\perp)$ -AOs von Ge, wobei das HOMO-1 auch einen kleinen Beitrag vom Ga aufweist. Die Form des HOMO-1 identifiziert es eindeutig als transannulares Ge-Ge-bindendes π -MO. Das HOMO-2 und das LUMO + 4 von **1M** sind die Plus- und Minus-Kombination der freien σ -Elektronenpaare der Ge-Atome.

Es gibt einen auffallenden Unterschied in der Bindungssituation des $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$, bei dem das zum LUMO + 4 von **1M** analoge Orbital besetzt ist, während das dem HOMO-1 entsprechende MO leer ist.^[19] Der Ge_2Ga_2 -Ring in **1M** hat nur ein besetztes σ -„lone-pair“-Orbital an den Germaniumatomen, nämlich das HOMO-2, während im $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ zwei besetzte σ -„lone-pair“-Orbitale am Si vorliegen. Dies erklärt das Auftauchen der Ladungskonzentration am Si in der Laplace-Verteilung im $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$, die von den σ -„lone-pair“-Orbitalen herröhrt. Bei den Ge-Atomen, die nur jeweils ein halbes freies Elektronenpaar aufweisen, gibt es eine solche Ladungskonzentration nicht. Anstelle des zweiten besetzten σ -„lone-pair“-Orbitals gibt es im **1M** das Ge-Ge-bindende π_\perp -HOMO-1 (Abbildung 3). Man beachte, dass **1M** als hypoelektronisch angesehen werden kann (12 Valenzelektronen für den Ge_2Ga_2 -Ring) während die $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ -Referenzverbindung 16 Valenzelektronen für den Si_2N_2 -Ring aufweist. Trotz des Unterschieds bei der Besetzung der Valenzorbitale haben beide Verbindungen, $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ und **1M**, elektronische Singulett-Grundzustände. Die Berechnung von **1M** im Triplet-Zustand ergab eine Struktur, die energetisch 19.1 kcal mol⁻¹ höher liegt als das Singulett.^[20]

Die ungewöhnliche Bindungssituation bei **1M** mit Ge-Ge- π -Bindung ohne σ -Bindung wird durch die NBO-Analyse und Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) gestützt.^[21] Es wurden zwei trisynaptische Bereiche gefunden, die die Germaniumatome mit Gallium verbinden (Abbildung S21).

Sie repräsentieren die Ge-Ga- σ -Bindung des Ge_2Ga_2 -Rings. Das wichtigste Ergebnis ist das Auffinden von zwei dysynaptischen Becken oberhalb und unterhalb des viergliedrigen Rings, die die Ge-Ge- π -Bindung darstellen. Dagegen existiert kein dysynaptisches Becken in der Ebene, das eine Ge-Ge σ -Bindung anzeigen würde. Auch nach den ELF-Berechnungen liegt im **1M** eine Ge-Ge- π -Bindung ohne Ge-Ge- σ -Bindung vor! Diese ungewöhnliche Bindungssituation, die durch die AIM-Untersuchungen, die Analyse der MOs und durch ELF-Berechnungen angezeigt wird, erfährt weitere Unterstützung durch die Ergebnisse von NBO-Berechnungen. Tabelle 1 zeigt die Bindungsorbitale und ihre Besetzung sowie die Wiberg-Bindungsindizes (WBI).

Die NBO-Ergebnisse ergeben für **1M** vier Ga-Ge σ -Bindungen und vier Ga-N- σ -Bindungen. Die Besetzung der natürlichen Orbitale ist nahe dem Wert zwei, was ein normaler Wert für eine Zweielektronenbindung darstellt. Darüber hinaus existiert eine Ge-Ge- π -Bindung, die ebenfalls eine verhältnismäßig hohe Besetzung von 1.795 hat. Man beachte, dass der WBI-Wert für die nichtpolare Ge-Ge-Verbindung sehr hoch ist, während der WBI-Wert für die sehr

Tabelle 1: Natürliche Orbitalbesetzungen für die Bindungen im viergliedrigen Ring des **1M** und Wiberg-Bindungsindizes WBI.

Typ	Atom(e)	Besetzung	WBI
σ-Bindung	Ga1-Ge1	1.836	0.951
σ-Bindung	Ga1-Ge2	1.843	0.983
σ-Bindung	Ga2-Ge1	1.843	0.983
σ-Bindung	Ga2-Ge2	1.836	0.951
σ-Bindung	Ga1-N1	1.943	0.405
σ-Bindung	Ga2-N2	1.943	0.405
σ-Bindung	Ga2-N3	1.943	0.405
σ-Bindung	Ga2-N4	1.943	0.405
π-Bindung	Ge1-Ge2	1.761	1.203
Freies Elektronenpaar	Ge1	0.774	–
Freies Elektronenpaar	Ge2	0.774	–

polare Ga-N-Verbindungen viel kleiner ist. Der berechnete Wert von 1.203 für die Bindungsordnung zeigt, dass die Ge-Ge-π-Bindung durch schwache Ge-Ge-σ-Wechselwirkung etwas verstärkt wird, die von den kleinen rückseitigen Lappen der Orbitale im HOMO-2 kommt (Abbildung 3). Die NBO-Analyse ergibt auch ein freies Elektronenpaar für jedes Germaniumatom, das jedoch nur von etwa 0.8 Elektronen besetzt wird. Die NBO-Rechnungen ergeben kein Ge-Ge-σ-Orbital. Die beste Beschreibung der Bindungssituation mithilfe von Lewis-Strukturen zeigt zwei gleichwertige mesomere Grenzstrukturen (Abbildung 4). Alternativ kann die Situation durch zwei ungepaarte Elektronen mit umgekehrtem Spin an den Germaniumatomen beschrieben werden, die schwach gekoppelt sind.

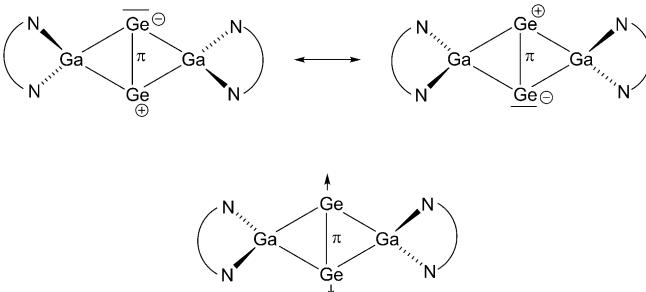


Abbildung 4: Darstellung der Bindungssituation im viergliedrigen Ring **1** unter Verwendung von zwei gleichwertigen Lewis-Strukturen (oben) oder spingekoppelten ungepaarten Elektronen (unten). Die formale negative Ladung am Ga, die eine positive Ladung am N aufhebt, wurde weggelassen, da dies für die Diskussion nicht relevant ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bindungsanalyse von **1M** eine ionische Beschreibung von $\text{Ge}_2[\text{Ga}(\text{DPP})_2]$ (**1**) klar ausschließt und den Nachweis für eine kovalente Ge-Ga-Bindung erbringt. Das besondere Merkmal ist die ungewöhnliche transannulare $\pi(\text{Ge}-\text{Ge})$ -Einfachbindung. Der Hauptunterschied in der elektronischen Struktur der viergliedrigen Ringe zwischen **1M** und $\text{Si}_2(\text{NAr})_2$ ^[19] besteht in der fehlenden Donierung von π -Elektronen in die Gruppe-14-Atome von **1M**.^[20] Daher stellt Verbindung **1** ein ungewöhnliches Beispiel einer Bindungssituation dar, bei der zwei (schwere) Hauptgruppenatome eine π -Bindung eingehen ohne dass eine zusätzliche σ -Bindung zwischen ihnen exis-

tiert. Uns ist kein anderes Beispiel bekannt, in dem ein Molekül eine π -Bindung zwischen zwei Atomen ohne eine σ -Bindung aufweist.^[22–24]

Eingegangen am 7. Juni 2012,
veränderte Fassung am 15. August 2012
Online veröffentlicht am 21. November 2012

Stichwörter: Bindungsanalyse · Dichtefunktionalrechnungen · Gallium · Germanium · Metalloide Cluster

- [1] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [2] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.
- [3] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [4] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.
- [5] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213.
- [6] J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1506–1509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1477–1480.
- [7] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [8] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.
- [9] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M. K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344–7347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234–7237.
- [10] G. Prabusankar, C. Gemel, P. Parameswaran, C. Flener, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5634–5637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5526–5529.
- [11] a) A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1007–1018; b) A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758; c) A. Schnepf, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2758–2770.
- [12] Alle Signale, die im ^1H -NMR-Spektrum von **1** beobachtet wurden, sind zugeordnet, und es gibt keine Signale in der typischen Region der Ge-H-Gruppen (ca. 3.92 und 8.0 ppm), auch die IR- und Raman-Spektren zeigen keine Hinweise auf die Anwesenheit von terminalen Ge-H-Anteilen: a) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; b) S. L. Choong, W. D. Woodul, C. Schenk, A. Stasch, A. F. Richards, C. Jones, *Organometallics* **2011**, *30*, 5543–5550.
- [13] Kristallstrukturanalysen (Oxford-Excalibur-2 Diffraktometer): Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-97 durchgeführt: G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**. a) **1**: $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{N}_4$, $M = 1119.90$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 24.2323(10)$ Å, $b = 15.2254(8)$ Å, $c = 15.0722(8)$ Å, $\beta = 94.492(4)$ °, $V = 5543.8(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.342$ g cm⁻³, $T = 110(2)$ K, $F(000) = 2336$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.075$ mm⁻¹, prismatischer Kristall, 30770 gemessene Reflexe, 4869 eindeutig ($R_{\text{int}} = 0.1312$), 303 Parameter, $R_1 = 0.0564$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1024$ ($I > 2\sigma(I)$), $\text{GOF} = 1.026$. Die Qualität der Daten ist begrenzt, was durch den $R(\text{int})$ -Wert von 0.1312 verdeutlicht wird. Der verwendete Kristall war klein und lieferte nur schwache Reflexe. Es wurde keine Zeitabhängigkeit der Qualität der Daten während der Messung beobachtet. Alle Versuche, bessere Kristalle zu erhalten, waren erfolglos. b) **2**:

$C_{64}H_{87}FGa_2Ge_4N_4$, $M=1361.18$, trigonal, Raumgruppe $P3_121$, $a=19.5740(3)$ Å, $c=15.2771(3)$ Å, $V=5069.10(15)$ Å³, $Z=3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.338$ g cm⁻³, $T=110(2)$ K, $F(000)=2094$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=2.583$ mm⁻¹, prismatischer Kristall, 10993 gemessene Reflexe, 6540 einzigartig ($R_{\text{int.}}=0.0203$), 307 Parameter, $R_1=0.0295$ ($I>2\sigma(I)$), $wR_2=0.0812$ ($I>2\sigma(I)$), GOF=1.034. Das ungeordnete Lösungsmolekül in **2** wurde mit dem Programm Platon 1.13 (SQUEEZE) entfernt: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34. Das Fluorbenzol-Molekül ist in der empirischen Formel enthalten. CCDC-833302 (**1**) und -833301 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [14] J. S. Kasper, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 752–755.
- [15] a) A. Schnepp, R. Köppen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940–942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911–913; b) A. F. Richards, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4205–4208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4071–4074.
- [16] Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3525–3527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443–3445.
- [17] a) Die quantentheoretischen Methoden sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. b) Die Ringstruktur von **1** ist auffallend verschieden von seinen NHC-stabilisierten, kettenartigen Kongener LE=EL mit einer ausgeprägten Mehrfachbindung zwischen den Hauptgruppenelementen (E=Si, Ge; L=NHC).^[1,2] Das NHGa bevorzugt die Brückenposition, während das NHC terminal gebunden vorliegt. Die NHC- und NHGa-Ligandeneigenschaften sind charakteristisch verschieden, was Konsequenzen für die Ge-Ge-Bindungssituation hat.
- [18] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753.
- [19] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5486–5490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
- [20] Ein Gutachter schlug vor, dass der Grund für die Ge-Ge- π -Bindung die etwas größere Elektronegativität des Ge verglichen

mit Ga sein könnte. Wir überprüften dies durch Berechnung der Silicium- und Zinn-Homologe von **1M**. Die Elektronegativitäten des Si (1.7) und Sn (1.7) sind kleiner als die des Ga (1.8), jedoch zeigte die Elektronenstruktur der Gruppe-14-Homologe sowohl für Si-Si als auch für Sn-Sn transannulare π -Bindungen.

- [21] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [22] Ein Gutachter schlug vor, dass verwandte Fälle von π -Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen in frühen Arbeiten von Passmore^[23] und in jüngeren Arbeiten von Bertrand^[24a] und Driess diskutiert wurden.^[24b] Die Arbeiten von Passmore präsentierte lediglich Skizzen von Lewis-Strukturen für S_8^{2+} ^[23a] und $S_2I_4^{2+}$ ^[23b] die nicht als Beweis für π -Bindung ohne σ -Bindung angesehen werden können. Darüber hinaus schlagen die Autoren vor, dass in $S_2I_4^{2+}$ ^[23b] π^* -Orbitale der S_2 - und I_2 -Fragmente so in Wechselwirkung treten, dass die p-Valenzorbitale der Atome entlang der Bindung ausgerichtet sind, was eine σ -Bindung ergibt. Wir möchten darauf hinweisen dass σ und π die Symmetrie von Orbitalen einer Bindung A-B unter Bezug auf eine Fläche angeben, in der diese Bindung liegt. Die π^* - π^* -Wechselwirkungen, die für die Bindung im $S_2I_4^{2+}$ ^[23b] vorgeschlagen wurden, beziehen sich auf Orbitale mit π -Symmetrie in Bezug auf die S_2 - und I_2 -Fragmente, während die S-I-Bindung σ -Symmetrie hat. Eine ähnliche Situation wurde in den Arbeiten von Bertrand^[24a] und Driess beschrieben.^[24b] Die Abbildung 4 in der vorigen Arbeit zeigt sehr schön auf, wie zwei P-P- π^* -Orbitale von dreigliedrigen cyclischen Fragmenten eine P-P- σ -Bindung ergeben. Gleicher gilt für die von Driess^[24b] beschriebenen verwandten Verbindungen, bei denen zwei S-S- π^* -Orbitale von dreigliedrigen cyclischen Fragmenten S-S- σ -Bindungen ergeben.
- [23] a) C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2781–2785; b) J. Passmore, G. Sutherland, T. Whidden, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 289–290.
- [24] a) Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279*, 2080–2082; b) S. Yao, C. Milsmann, E. Bill, K. Wieghardt, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13536–13537.