

# Stabilisierung zweifach koordinierter $[GeCl]^+$ -Kationen durch $\sigma$ - und $\pi$ -Donorfähigkeit eines einzähnigen Carbodiphosphorans\*\*

Shabana Khan, Gopinadhanpillai Gopakumar, Walter Thiel und Manuel Alcarazo\*

Es gibt zwei klassische Strategien, die auf die Isolierung von  $Ge^{II}$ -abgeleiteten Monokationen abzielen:<sup>[1]</sup> die Verwendung von neutralen Hilfsliganden, z.B. N-heterocyclischen Carbenen (NHCs),<sup>[2]</sup> Makrocyclen,<sup>[3]</sup> Arenen<sup>[4]</sup> oder Pyridin-basierten Chelatliganden,<sup>[5]</sup> die das Germaniumzentrum (Abbildung 1, A) elektronisch absättigen, oder die Einbettung

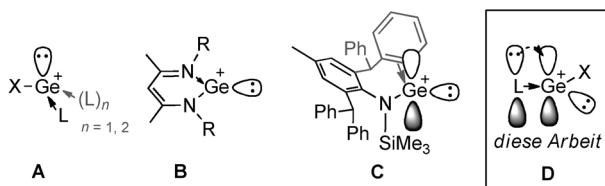


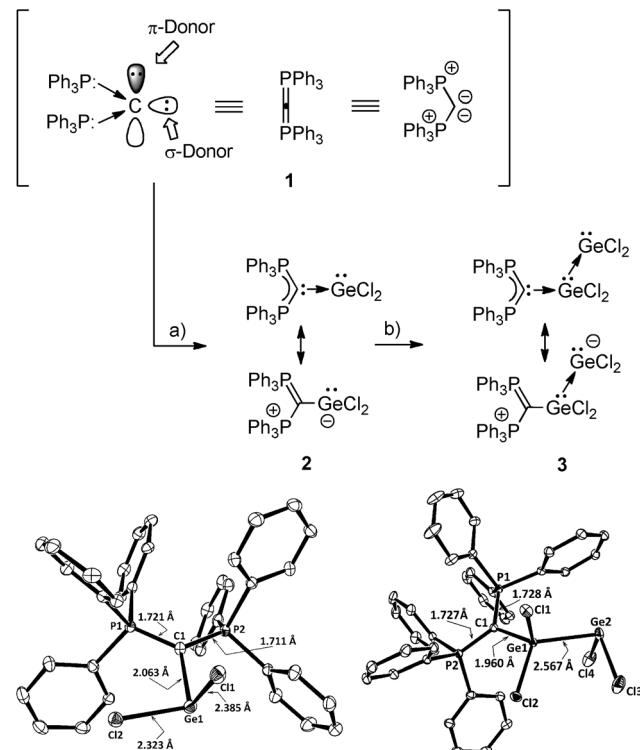
Abbildung 1. Koordinationssphäre des bekannten kationischen  $Ge^{II}$ -Zentrums (A–C) und neue Synthesestrategien (D).

des Germaniums in zweizähnige monoanionische Liganden (**B**) zu einem heterocyclischen Gerüst.<sup>[6]</sup> Erst kürzlich berichteten Krossing und Jones von einer dritten Herangehensweise, die auf der gleichzeitigen Verwendung von anionischen, sterisch sehr anspruchsvollen Amidliganden und einem schwach koordinierenden Gegenanion basiert. Sie waren in der Lage, die zweifach koordinierten  $Ge^{II}$ -Monokationen der Zusammensetzung  $[RGe \leftarrow L]^+$  zu isolieren und die Struktur zu bestimmen, wobei L eine schwache intramolekulare  $\eta^2$ -Aren-Wechselwirkung einer der beiden Benzhydryl-Substituenten von R mit dem Germaniumzentrum darstellt (**C**).<sup>[7]</sup>

Die Verdrängung eines Halogenids in  $Ge^{II}$ -Dihalogeniden durch einen einzähnigen Neutralliganden L sollte stattdessen zu einfacheren zweifach koordinierten Strukturen  $[L \rightarrow GeX]^+$  ( $X = Cl, Br$  oder I) führen. Nach bestem Wissen sind jedoch bislang, trotz ihres Synthesepotenzials, keine solchen Verbindungen bekannt. Die Isolierung wird vermutlich durch die geringe sterische Abschirmung des Halogenid-Substituenten und die stark elektrophile Natur dieser Spezies er-

schwert, die sowohl ein leeres p-Orbital als auch eine positive Ladung trägt. In diesem Zusammenhang stellten wir uns vor, dass ein einzähniger Neutralligand formal in der Lage sein würde, simultan eine  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorbindung zu dem  $Ge^{II}$ -Zentrum zu bilden. Dies würde genügend Stabilisierung liefern, um die hohe Reaktivität der  $[L \rightarrow GeX]^+$ -Spezies auf ein Niveau abzusenken, das die Isolierung und die Untersuchung der Reaktivität ermöglichen würde (**D**).

Für die Umsetzung dieses Konzepts wurde das Hexaphenylcarbodiphosphoran **1** als Hilfsligand gewählt (Schema 1), das die notwendigen elektronischen Voraussetzungen erfüllen sollte. In Rechnungen von Frenking und Mitarbeitern wurden zwei interne Phosphineinheiten beobachtet, die an das zentrale Kohlenstoffatom koordinieren, das dadurch seine eigenen vier Valenzelektronen in Form von orthogonalen freien Elektronenpaaren zur Verfügung hat.<sup>[9]</sup> Allerdings geht in **1** das zentrale Kohlenstoffatom, wenn es als Vierelektronendonator vorliegt, bevorzugt Donor-Wechselwir-



Schema 1. Synthese und Molekülstruktur von **2** (links) und **3** (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).<sup>[8]</sup> Reagentien und Reaktionsbedingungen: a)  $GeCl_2$ -Dioxan, Toluol, RT, quant.; b)  $GeCl_2$ -Dioxan,  $CH_2Cl_2$ , RT, 60%.

[\*] Dr. S. Khan, Dr. G. Gopakumar, Prof. Dr. W. Thiel, Dr. M. Alcarazo  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. A. Fürstner für die ständige Ermutigung und Unterstützung sowie Prof. C. W. Lehmann und J. Rust für die Kristallstrukturanalysen.

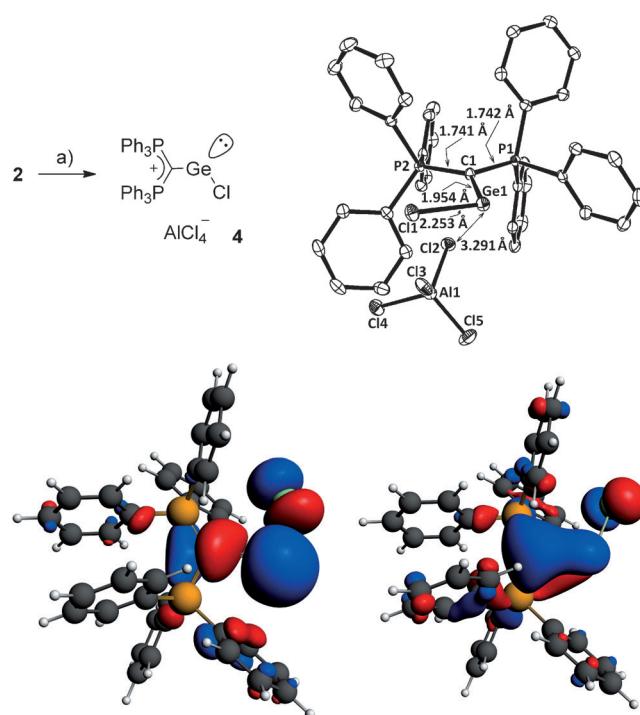
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300677> zu finden.

kungen mit zwei verschiedenen Elektrophilen ein. Eine simultane  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung zum selben Lewis-Säurezentrum wird nur sehr selten beobachtet.<sup>[10]</sup> Durch Zugabe des  $\text{GeCl}_2\text{-Dioxan-Komplexes}$  zu einer Lösung von **1** in Toluol wurde in quantitativer Ausbeute ein weißer Feststoff erhalten; dessen vollständige spektroskopische Charakterisierung war wegen seiner Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln allerdings nicht möglich. Dennoch weist ein neues Signal bei  $\delta = 22.2$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf eine Koordination des Carbodiphosphoran-Liganden hin. Die Strukturanalyse der aus dem Reaktionsgemisch erhaltenen Kristalle bestätigt die Bildung des erwarteten Adduktes **2** (Schema 1).

Die Zugabe eines weiteren Äquivalents des  $\text{GeCl}_2\text{-Dioxan-Komplexes}$  zu einer Suspension von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führte zum vollständigen Auflösen aller Feststoffe. Des Weiteren verschwindet das ursprüngliche Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, und es entsteht sauber ein neues Signal bei  $\delta = 23.3$  ppm. Es wurden farblose Kristalle durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung des Reaktionsgemisches in Dichlormethan gezüchtet und röntgenographisch analysiert. Die Bestimmung der Struktur ergab Komplex **3**, bei dem das  $\text{Ge}^{\text{II}}$ -Zentralatom formal Elektronenpaarakzeptor von **1** ist und mit einem weiteren Elektronenpaar Donor in Bezug auf das terminal befindliche Ge-Atom ist. Während  $\text{Ge}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ge}^{\text{II}}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bereits beschrieben wurden,<sup>[11]</sup> sind nichtstabilisierte dative  $\text{Ge}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ge}^{\text{II}}$ -Bindungen unbekannt. Das Vorliegen dieser Bindung in **3** ist wahrscheinlich eine Konsequenz der privilegierten Donoreigenschaften von **1**. Dadurch wird das Ge-Atom in **2** ausreichend basisch, um mit einem weiteren  $\text{GeCl}_2$ -Fragment zu reagieren. Dieses Verständnis der Ge-Ge-Wechselwirkung ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Verkürzung der C(1)-Ge(1)-Bindung bei der Umsetzung von **2** (2.063 Å) zu **3** (1.960 Å).<sup>[12]</sup>

Bei der Umsetzung einer Suspension von **2** in Dichlormethan mit einem Äquivalent  $\text{AlCl}_3$  entsteht langsam eine klare, hellgelbe Lösung, deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 23.1$  ppm aufweist. Schema 2 zeigt das ORTEP-Diagramm des entstandenen Produkts **4**. Chloridabstraktion von **2** generiert eine  $[\text{GeCl}]^+$ -Einheit, die durch den Carbodiphosphoran-Liganden stabilisiert wird. Das interessanteste Merkmal dieser Struktur ist ein P(2)-C(1)-Ge(1)-Cl(1)-Torsionswinkel von nur 8.1°, der die gute Überlappung des besetzten p-Orbitals an C(1) mit dem leeren p-Orbital des Germaniumatoms ermöglicht. Anscheinend überwiegt diese stabilisierende Wechselwirkung die ungünstigen sterischen Abstössungen. Infolgedessen ist der C(1)-Ge(1)-Abstand bei **4** (1.954 Å) kleiner als bei **2** (2.063 Å), jedoch größer als die typischen Ge=C-Bindungen, die von Natur aus nichtdativ sind.<sup>[13,14]</sup>

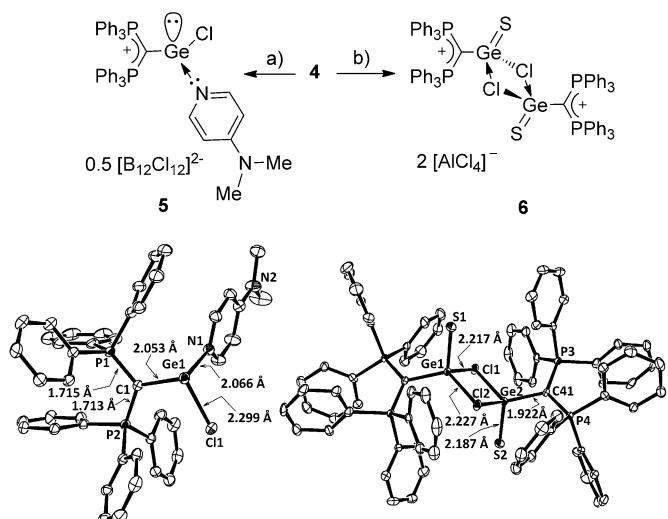
Zur Überprüfung der ungewöhnlichen elektronischen Natur dieser Verbindungen wurden Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen auf dem BP86/def2-TZVP-Niveau durchgeführt. Es liegt eine starke Übereinstimmung der DFT-Rechnungen mit der Kristallstruktur vor (siehe Abbildung S1–S4 in den Hintergrundinformationen, SI). Schema 2 zeigt die Form der Grenzorbitale von **4**. Das HOMO besteht hauptsächlich aus dem Orbital eines nichtbindenden  $\sigma$ -Elek-



**Schema 2.** Synthese, Grenzorbitale (links: HOMO, rechts: HOMO-1) und Molekülstruktur von **4** im Festkörper (Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).<sup>[10]</sup> C schwarz, H weiß, P orange, Cl grün, Ge lila (nicht sichtbar). Reagenzien und Bedingungen: a)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 68%.

tronenpaares, das einen Hauptkoeffizienten am Ge-Zentrum aufweist, während das HOMO-1 ein stark zum Kohlenstoffatom hin polarisiertes  $\pi$ -Orbital ist, das dennoch einen signifikanten Anteil einer C-Ge- $\pi$ -Bindung hat. Die Quantifizierung der Stärke dieser  $\pi$ -Wechselwirkung wurde mithilfe einer Fragmentorbitalanalyse entsprechend der Implementierung im ADF-Paket durchgeführt.<sup>[15]</sup> Basierend auf dieser Analyse wurde der Beitrag der C $\rightarrow$ Ge- $\pi$ -Donorwechselwirkung auf 0.47 e geschätzt (siehe SI, Tabelle S8). Darüber hinaus wurden die Wiberg-Indizes ( $Wi$ ) berechnet (siehe SI, Tabelle S1–S7). Der C(1)-Ge(1)-Wert lag bei **4** (0.84) wesentlich höher als bei **2** (0.54). Diese Zahlen sind wegen der dativen Eigenschaft der Wechselwirkungen in Absolutwerten niedrig, weisen aber dennoch auf eine Zunahme der Bindungsstärke zwischen dem Kohlenstoff- und dem Germaniumatom von **2** nach **4** hin. Dies kann auf die  $\pi$ -Wechselwirkung zurückgeführt werden.<sup>[16]</sup>

Die Reaktivität von **4** wurde weiterhin untersucht. **4** reagiert bereitwillig mit Lewis-Basen wie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) zum entsprechenden Addukt **5**, dessen Röntgenstruktur nach Austausch des ursprünglichen  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions gegen  $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$  erhalten wurde (Schema 3). Durch Koordination von DMAP wird das LUMO von **4** besetzt, dem  $\pi^*(\text{C-Ge})$ -Orbital entspricht (siehe SI, Abbildung S6). Dies lässt jegliche  $\pi$ -Komponente der C-Ge-Wechselwirkung ausschließen. Dementsprechend sind der C-Ge-Abstand (2.053 Å) und der  $Wi$ -Wert (0.64) von **5** ähnlich den für **2** gefundenen Werten (Schema 3).

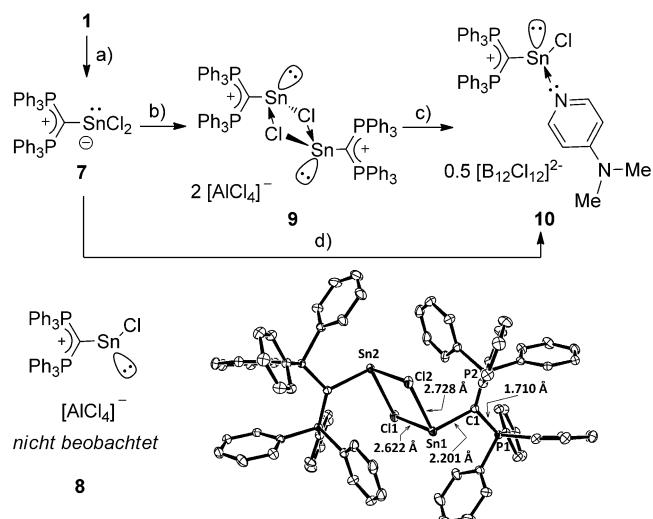


**Schema 3.** Synthese und Molekülstruktur von **5** (links) und **6** (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome, Solvensmoleküle und Anionen sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).<sup>[10]</sup> Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (0.5 Äquiv.), 56%; b) S<sub>8</sub> (0.125 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 61%.

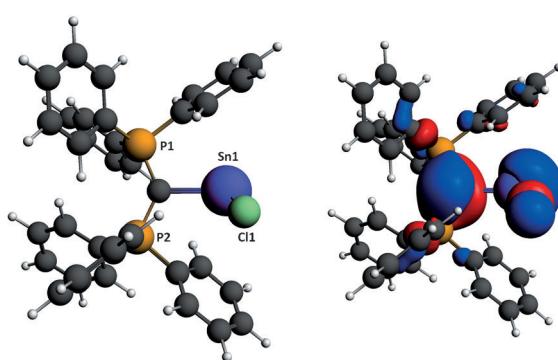
Obwohl **4** kationisch ist, hat das HOMO dennoch einen erheblichen nichtbindenden Anteil, der am Germaniumzentrum lokalisiert ist. Dies hat uns dazu veranlasst, die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Oxidationsmitteln zu untersuchen. Bei Umsetzung von **4** mit elementarem Schwefel in Dichlormethan wurde **6** erhalten, bei dem das ursprüngliche Ge<sup>II</sup>-Zentrum zu Ge<sup>IV</sup> oxidiert und eine formale S=Ge-Doppelbindung gebildet wurde. Literaturbekannte Verbindungen, die eine [Ge(S)Cl]<sup>+</sup>-Einheit enthalten, sind wegen der intramolekularen Koordination einer Base monomer.<sup>[17]</sup> Allerdings können die Ge<sup>IV</sup>-Zentren bei **6** in Abwesenheit einer Base durch Bildung von Chloridbrücken ihre Elektrophilie absättigen. Demzufolge hat **6**, trotz der kationischen Natur seiner beiden Komponenten, eine dimere Struktur.

Abschließend wurde auch die Erweiterung dieser Chemie auf Sn<sup>II</sup> angestrebt. Die Reaktion von **1** mit SnCl<sub>2</sub> führte zum extrem unlöslichen und luftempfindlichen Addukt **7**,<sup>[18]</sup> das anschließend mit AlCl<sub>3</sub> umgesetzt wurde. Im Unterschied zum zuvor beschriebenen Ge-Analogon ergab die Abstraktion eines Chloridanions von **7** nicht das erwartete Kation **8**, sondern Dimer **9** (Schema 4). Die sterische Abschirmung des Ge-Atoms in **4** und des Sn-Atoms in **7** sowie die eines hypothetischen Komplexes **8** (siehe berechnete Struktur, Abbildung 2) sind im Wesentlichen identisch. Folglich kann wegen der Isolierung von **9** angenommen werden, dass die offensichtlich scheinende Stabilisierung durch eine π(C-Sn)-Bindung bei **8** so schwach ist, dass sie gegenüber den gebildeten Chloridbrücken zwischen den Sn-Atomen eine untergeordnete Rolle spielt.

Die weniger effiziente Überlappung der C(2p)- und Sn(5p)-Orbitale ist vermutlich für die schwache dative C→Sn-π-Wechselwirkung verantwortlich.<sup>[19]</sup> Infolgedessen sind die berechneten C-Sn-Wi-Werte von **7** und **8** relativ ähnlich (0.41 bzw. 0.49). Unter präparativen Gesichtspunkten zeigt **9**



**Schema 4.** Synthese von **7**, **9**, **10** und Molekülstruktur von **9** im Festkörper (Wasserstoffatome, Solvensmoleküle und Anionen sind nicht gezeigt; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).<sup>[10]</sup> Reagenzien und Bedingungen: a) **1**, GeCl<sub>2</sub>-Dioxan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, quant.; b) **7**, AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 67%; c) **9**, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (0.5 Äquiv.); d) **7**, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>] (0.5 Äquiv.), 53%.



**Abbildung 2.** Berechnete Struktur des Kations **8** in der Gasphase (links) und Darstellung des HOMO (rechts) auf BP86/def2-TZVP-Niveau [LANL2DZ für Sn].

jedoch die gleiche Reaktivität, wie sie für das Monomer **8** erwartet wird; beispielsweise reagiert **9** bereitwillig mit Basen wie DMAP zum Addukt **10**.<sup>[20]</sup>

Die Synthese einer [L→GeCl]<sup>+</sup>-Struktur (**4**) wurde unter Verwendung eines Hexaphenylcarbodiphosphorans durchgeführt, das als einzähniger Neutralligand in der Lage ist, als Zweielektronendonator zu koordinieren. Folglich enthält **4** ein ungewöhnliches Beispiel für eine Bindung, bei der zwei dative σ- und π-C=E-Bindungen gebildet werden (E = Hauptgruppenelement). Darüber hinaus wurde diese Verbindung bezüglich ihrer Reaktivität gegen Basen und Oxidationsmittel untersucht. Unsere Versuche, diese Strategie auf die Herstellung von Sn<sup>II</sup>-Analoga anzuwenden, brachten dagegen dimere Strukturen hervor, bei denen nur der dative σ(C-Sn)-Bindungsanteil vorliegt. Die Syntheseanwendungen dieser beiden Arten von Verbindungen sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Eingegangen am 25. Januar 2013  
Online veröffentlicht am 12. April 2013

**Stichwörter:** Carbodiphosphorane ·  
Dichtefunktionalrechnungen · Elektronische Struktur ·  
Germanium · Zinn

- [1] Aktuelle Übersichtsartikel: a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; b) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016–6041; c) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457–492.
- [2] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. J. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139.
- [3] a) P. A. Rupar, V. N. Staroverov, K. J. Baines, *Science* **2008**, *322*, 1360–1363; b) P. A. Rupar, R. Bandyopadhyay, B. F. T. Cooper, M. R. Stinchcombe, P. J. Ragogna, C. L. B. Macdonald, K. M. Baines, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5257–5260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5155–5158; c) F. Cheng, A. L. Hector, W. Levanson, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5254–5256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5152–5154.
- [4] T. Probst, O. Steigemann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1397–1398.
- [5] a) F. Cheng, J. M. Dyke, F. Ferrante, A. L. Hector, W. Levanson, G. Reid, W. Webster, W. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 847–856; b) A. P. Singh, H. W. Roesky, E. Carl, D. Stalke, J. P. Demers, A. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4998–5003.
- [6] a) M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5314–5315; b) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882–6885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733; c) H. V. Rasika Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4650–4655; d) A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3945–3950; e) S. L. Choong, W. D. Woodul, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1173–1176.
- [7] J. Li, C. Schenk, F. Winter, H. Scherer, N. Trapp, A. Higelin, S. Keller, R. Pöttgen, I. Krossing, C. Jones, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9695–9699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9557–9561.
- [8] CCDC 921133 (**2**), 921127 (**3**), 921128 (**4**), 921129 (**5**), 921132 (**6**), 921130 (**9**) und 921131 (**10**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [9] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; c) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8698; d) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.
- [10] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8550–8553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400–8403.
- [11] a) Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, C. Cui, H. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2335–2338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2277–2280; b) W. P. Leung, Z. X. Wang, H. W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2569–2571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2501–2503.
- [12] Ge-Ge- $\pi$ -Wechselwirkungen: A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468–472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450–454.
- [13] Siehe z.B.: a) F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **2001**, 215–216; b) M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 885–887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 828–829.
- [14] Bei der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zu einer Lösung des  $\text{NHC}\cdot\text{GeCl}_2$ -Addukts  $(\text{HCNAr})_2\text{C} \rightarrow \text{GeCl}_2$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) wurde keine Reaktion beobachtet.
- [15] a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41–51; b) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; c) SCM, *ADF 2010.02; Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit: Amsterdam, Niederlande, **2010**, <http://www.scm.com>.
- [16] Der C-Ge-Wiberg-Bindungsindex liegt bei 0.64 für **5**, das kationisch wie **4** ist, jedoch ohne signifikante C-Ge- $\pi$ -Wechselwirkungen.
- [17] a) Y. Ding, Q. Ma, I. Usón, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8542–8543; b) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, I. Usón, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Dalton Trans.* **2003**, 1094–1096.
- [18] Wegen der Unlöslichkeit von **7** in organischen Lösungsmitteln wird die Zusammensetzung nur auf Grundlage von Elementaranalyse und Reaktivitätsdaten bestätigt.
- [19] Als Folge beträgt der berechnete  $P(2)\text{-C}(1)\text{-Sn}(1)\text{-Cl}(1)$ -Torsionswinkel für **8**  $62.3^\circ$ .
- [20] Die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung findet sich in den Hintergrundinformationen.