# *Inhaltsverzeichnis*


***Vorbemerkungen*** **11**

***Teil A: Einleitung*** **12**

1. Das Element Germanium 12

2. Bekannte Germaniumhalogenide 16

2.1 Germanium(IV)-Halogenide 17

2.2 Germanium(II)-Halogenide 18

2.3 Germanium(I)-Halogenide 20

3. Motivation 21

***Teil B: Substituentenstabilisierte Germaniumcluster*** **22**

1. Einleitung 22

1.1 Präparative Kokondensationstechnik 22

1.2 Clusterverbindungen des Germaniums 26

1.2.1 Darstellung von metalloiden Clustern des Germaniums 27

1.2.2 Beispiele für metalloide Cluster des Germaniums 29

1.2.3 Synthese und Reaktivität von $[Ge_9(Hyp)_3]^-$ 34

2. Ergebnisse und Diskussion 38

2.1 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber $KHyp^{tBuPh2}$ 38

2.1.1 Synthese von $KHyp^{tBuPh2}$ 38

2.1.2 Der metalloide Cluster $[Ge_9(Hyp^{tBuPh2})_3]^-$ (**1**) 39

2.1.3 Synthese von **1** über den Umsatz von $K_4Ge_9$ mit $ClHyp^{tBuPh2}$ 44

2.2 Reaktivität von Ge(I)Cl gegenüber $NaSitBu_3$ 45

2.2.1 Der metalloide Cluster $[Ge_9(SitBu_3)_3]^-$ (**2**) 45

2.2.2 Der polyedrische Cluster $[Ge_4(SitBu_3)_4]\cdot HSitBu_3$ (**3**) 50

2.3 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber LiHyp 51

2.4 Umsätze von Ge(I)X mit Silyl-Alkalimetall-Verbindungen 54

2.5 Ansätze zur Vermeidung des Metall-Halogen-Austauschs 58

2.5.1 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber LiHyp bei Raumtemperatur 58

2.5.2 Reaktivität von Ge(I)Br gegenüber BrMgHyp 59

2.5.2.1 Der Cluster $[(Hyp)_3Ge_9\text{-}Cu\text{-}Ge_9(Hyp)_3][Mg_2Br_3(thf)_6]$ (**4**) 65

3. Fazit 68

***Teil C: Synthese und Reaktivität von subvalenten Germaniumhalogenidclustern*** **69**

1. Einleitung: Subvalente Gruppe 13-Halogenide 69
2. Ergebnisse und Diskussion 74
    2.1 Der subvalente Germaniumhalogenidcluster $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (**5**) 74
    2.2 Weitere subvalente Germaniumhalogenidcluster 85
        2.2.1 Variation der Halogenatome 85
        2.2.2 Variation der Phosphanliganden 87
        2.2.3 Substitution der Phosphanliganden an $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (**5**) 87
    2.3 Substitution der Bromatome an $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (**5**) 90
        2.3.1 Reaktivität gegenüber LiHyp 90
    2.4 Differenzthermogravimetrische Analyse von $[Ge_{14}Br_8(PEt_3)_4]$ (**5**) 104
    2.5 Der Germaniumhalogenidcluster $[Ge_{14}Br_{8-x}Cl_x(PEt_3)_4]$ (**6**) 107
3. Fazit 116

***Teil D: Reaktivität von Germanium(II)-Chlorid*** **117**

1. Einleitung 117
2. Ergebnisse und Diskussion 120
    2.1 Reaktivität von $GeCl_2$·Dioxan gegenüber $LiSC(SiMe_3)_3$ 120
        2.1.1 Stöchiometrieeinfluss 122
        2.1.2 Lösemitteleinfluss 127
    2.2 Reaktivitätsuntersuchungen zu $Ge[STsi]_2$ (**7**) 133
        2.2.1 Reaktion mit kleinen Molekülen 133
        2.2.2 Reaktionen mit $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$ 134
    2.3 Reaktivität von $GeCl_2$·Dioxan gegenüber $LiEC(SiMe_3)_3$ (E = Se, Te) 140
        2.3.1 Einleitung 140
        2.3.2 Ergebnisse und Diskussion 142
            2.3.2.1 Umsatz von $GeCl_2$·Dioxan mit $LiSeC(SiMe_3)_3$ 142
            2.3.2.2 Umsatz von $GeCl_2$·Dioxan mit $LiTeC(SiMe_3)_3$ 153
    2.4 Reaktivität von $GeCl_2$·Dioxan gegenüber $LiESi(SiMe_3)_3$ (E = S, Se) 159
        2.4.1 Umsätze von $GeCl_2$·Dioxan mit $LiSSi(SiMe_3)_3$ 159
        2.4.2 Umsatz von $GeCl_2$·Dioxan mit $LiSeSi(SiMe_3)_3$ 162

2.5 Reaktivität von $GeCl_2$·Dioxan gegenüber $KESi(SiMe_3)_2(SiPh_3)$ (E = S, Se) 164
2.5.1 Synthese von $KESi(SiMe_3)_2(SiPh_3)$ (E = S, Se) 164
2.5.2 Umsatz von $GeCl_2$·Dioxan mit $KSSi(SiMe_3)_2(SiPh_3)$ 165
2.5.3 Umsatz von $GeCl_2$·Dioxan mit $KSeSi(SiMe_3)_2(SiPh_3)$ 174
2.6 Reaktivität von $GeCl_2$·Dioxan gegenüber $NaSSitBu_3$ 176
3. Fazit 179

***Teil E: Reaktionen von Ge(I)X mit Germylenen*** **180**
1. Einleitung 180
2. Ergebnisse und Diskussion 180
3. Fazit 186

***Teil F: Zusammenfassung*** **187**

***Teil G: Anhang*** **192**
1. Experimentelles und Methoden 192
1.1 Synthese und Charakterisierungsmethoden 192
1.2 Dargestellte Verbindungen 196
2. Kristallographische Details 217
3. NMR-Spektren 227
4. ESI-Massenspektren 236
5. EDX-Messwerte und -Spektren 237
6. Dynamische Lichtstreuung – Messwerte 239
7. Literatur 242

***Publikationsliste*** **248**

***Tagungsbeiträge*** **249**

***Stipendien*** **250**

***Lebenslauf*** **251**