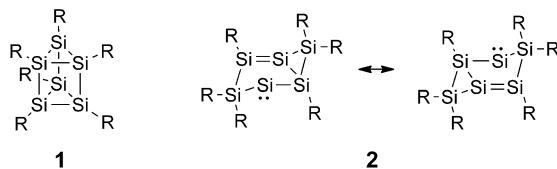


Ein stabiles Derivat des globalen Minimums der Si_6H_6 -Potentialhyperfläche**

Kai Abersfelder, Andrew J. P. White, Raphael J. F. Berger, Henry S. Rzepa und David Scheschkewitz*

Das aromatische Benzol ist die bei weitem günstigste Struktur der empirischen Formel C_6H_6 .^[1] Die hohe Stabilisierung durch cyclische Delokalisierung von sechs π -Elektronen unterscheidet das Benzol von seinen ca. 200 theoretisch bekannten Isomeren und ist für die Omnipräsenz der Benzoleinheit in vielen Bereichen der Chemie verantwortlich. Trotz beeindruckender Fortschritte bei der Synthese stabiler Verbindungen mit Si-Si- π -Bindungen^[2] sind homonukleare aromatische Gebilde des Siliciums rar und auf Systeme mit weniger als fünf Ringatomen beschränkt.^[2a,3-6] Während stabile Derivate von Monosilabenzol,^[7] 1,2-^[8] und 1,4-Disilabenzol^[9] bekannt sind, stammt das Wissen über aromatische Si_6 -Ringe aus zahlreichen theoretischen Studien.^[10] Weiterhin wurde Hexasilabenzol wiederholt als Testfall rechnerischer Methoden zur Evaluierung von Aromatizität verwendet.^[11]

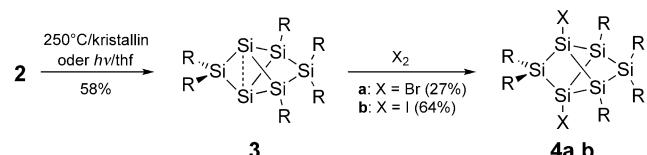
In deutlichem Gegensatz zur C_6H_6 -Potentialhyperfläche resultiert die verminderte thermodynamische Stabilität von Silicium- π -Bindungen^[2] in einer energetischen Bevorzugung clusterartiger Strukturen im Fall von Si_6H_6 .^[12] Als Folge dessen war das einzige bekannte stabile substituierte Derivat eines Si_6H_6 -Isomers bis vor kurzem das Hexasilaprisman **1** (Schema 1).^[13] Alle Siliciumatome von **1** sind tetraedrisch koordiniert, und folglich weist es keinerlei π -Aromatizität im



Schema 1. Stabile Isomere von Si_6R_6 (**1**: R = Dip = $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; **2**: R = Tip = $2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

klassischen Sinne auf.^[14] Kürzlich berichteten wir über das tricyclische Hexasilabenzolisomer **2** (Tip = $2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$), das wir auf der Basis seiner ungewöhnlich hohen thermischen Stabilität und diverser Rechnungen an Modellverbindungen als aromatisch identifiziert haben.^[15] Für diese neue Art der cyclischen Delokalisierung in Isomeren von Hückel-aromatischen Verbindungen haben wir den Begriff „dismutative Aromatizität“ geprägt, der eine Permutation von π -, σ - und nichtbindenden Elektronen einschließt (Schema 1). Eine rechnerische Analyse des magnetisch induzierten Ringstroms entlang der zentralen Si_4 -Einheit von **2** verdeutlichte, dass dieser stark diamagnetisch und in seiner Art den Clusterströmen in 3D-aromatischen Strukturen ähnlich ist.^[16]

Hier berichten wir über die Isolierung und Charakterisierung einer arylsubstituierten Version des vermutlich globalen Minimums der Si_6H_6 -Potentialhyperfläche.^[12f] Durch thermische oder photolytische Umlagerung des Siliciumgerüsts in **2** wird das Valenzisomer **3** nach Kristallisation aus Hexan in Form orangefarbener Kristalle in 58 % Ausbeute erhalten (Schema 2).^[17] Das Elektronenstoßionisations-Massenspektrum zeigt einen Basispeak bei m/z 1388, was mit der



Schema 2. Umlagerung von **2** zu **3** und Halogenaddition an **3** ($\text{R} = \text{Tip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

erwarteten empirischen Formel $\text{Si}_6\text{C}_{90}\text{H}_{138}$ übereinstimmt. Offenbar wird **3** trotz des hohen Molekulargewichts leicht in die Gasphase überführt. Tatsächlich ist eine Kurzwegdestillation der Verbindung bei 10^{-2} mbar und ca. 350°C unter nur geringer Zersetzung möglich. Die kinetische Stabilität von **3** ist hingegen deutlich geringer als von **2**, da sich **3** in Lösung und als Festkörper an der Luft innerhalb von Minuten zerstellt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden für das Hexansolvat **3**-(C_6H_{14})_{1.75} erhalten, jedoch machte die Fehlordnung einiger dezentraler Gruppen und Lösungsmittelmoleküle ein aufwendiges Modellieren notwendig, wodurch die Qualität der erhaltenen Daten verringert wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Ein besserer Datensatz wurde mit aus einer thf-Lösung von **3** gezüchteten Kristallen erhalten. Beide Strukturmodelle bestätigen eindeutig die Konstitution eines Persilapropellans, in

[*] K. Abersfelder,^[4] Dr. A. J. P. White, Prof. Dr. H. S. Rzepa, Prof. Dr. D. Scheschkewitz^[4]

Department of Chemistry, Imperial College London
London SW7 2AZ (Großbritannien)

Dr. R. J. F. Berger
FB Materialwissenschaften und Physik, Abteilung Materialchemie
Paris-Lodron-Universität Salzburg, 5020 Salzburg (Österreich)

[†] Neue Adresse:
Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, 66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

[**] Für die finanzielle Unterstützung wird dem EPSRC (EP/H048804/1) und der Aventis Foundation (Karl-Winnacker-Stipendium) gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102623> zu finden.

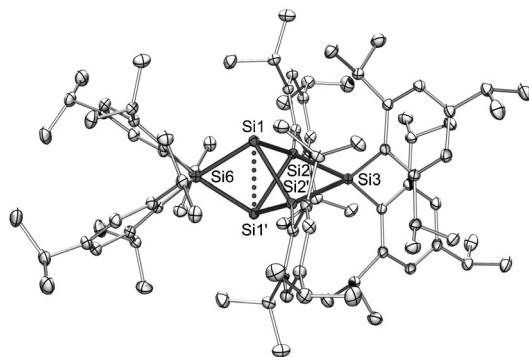


Abbildung 1. Struktur von **3·thf₃** im Festkörper (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome und thf-Moleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si1' 2.7076(8), Si1–Si2 2.3536(6), Si1–Si2' 2.3819(5), Si1–Si6 2.3806(6), Si2–Si3 2.3782(6); Si2–Si1–Si6 97.465(19), Si2–Si1–Si2' 75.64(2), Si6–Si1–Si2' 96.693(18), Si1–Si2–Si3 93.649(18), Si1–Si2–Si1' 69.74(2), Si2'–Si3–Si2 75.25(2), Si1–Si6–Si1' 69.32(2).

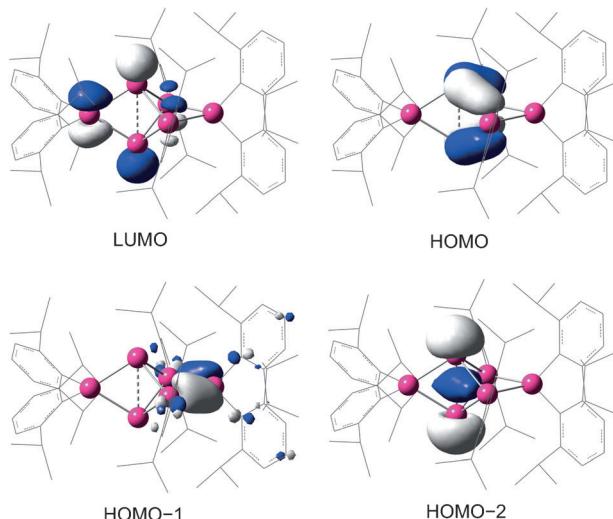


Abbildung 2. Molekülorbitale bei einem Isowert 0.05, berechnet für **3 Dip** auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau.

dem zwei der „Propellerblätter“ über eine zusätzliche SiTip₂-Einheit verbunden sind (Abbildung 1).^[17]

Die folgende Diskussion beruht auf den Daten für das thf-Solvat **3·thf₃** (das eine kristallographische *C*₂-Achse aufweist, die mit dem Si6–Si3-Vektor zusammenfällt). Der Abstand zwischen den unsubstituierten Brückenkopfatomen Si1–Si1' (2.7076(8) Å) ist signifikant größer als in dem unverbrückten Pentasilapropellan Si₅Mes₆ (2.636 Å; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂), das vor kurzem von Breher et al. synthetisiert wurde.^[18] Alle anderen Si–Si-Bindungslängen liegen im typischen Bereich von Einfachbindungen. Die zusätzliche verbrückende Siliciumeinheit (Si3) zwischen Si2 und Si2' resultiert in einem kleineren Winkel zwischen diesen beiden „Propellerblättern“ und einem aufgeweiteten Winkel zum ungebundenen „Propellerblatt“ (Si1–Si1'–Si2/Si1–Si1'–Si2': 96.7°; Si1–Si1'–Si2/Si1–Si1'–Si6: 131.64°). Die Winkel an den verbrückenden Siliciumatomen sind wie erwartet ungefähr gleich (Si1–Si2–Si1': 69.74(2)°; Si1–Si6–Si1': 69.32(2)°).

Im Licht der gegenwärtigen Diskussion diradikalischer (diradikaloider) Hauptgruppenverbindungen im Allgemeinen^[19] und schwerer Gruppe-14-Propellane im Speziellen^[20] verdient das UV/Vis-Spektrum von **3** Beachtung, weil es ein ungefähres Maß für den HOMO-LUMO-Abstand liefert. Für unverbrücktes Si₅Mes₆ fanden Breher et al. eine sehr schwache Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 546$ nm), die sie dem energetisch niedrigsten Singulett-Triplett(S-T)-Übergang zuordneten.^[18] Demgegenüber ist die langwelligste Bande von **3** bei $\lambda_{\text{max}} = 473$ nm relativ intensiv ($\epsilon = 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ein spinverboteter Übergang daher unwahrscheinlich. In der Tat zeigen TD-DFT-Rechnungen am leicht vereinfachten Modell **3Dip** (R = Dip = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃), dass diese Bande durch vertikale HOMO-LUMO-Singulett-Anregung ($\lambda_{\text{max,ber.}} = 474.6$) entsteht.^[21] Die entsprechende Bande für Si₅Mes₆ wurde von Breher et al. bei $\lambda_{\text{max}} = 396$ nm gefunden.^[18] In Übereinstimmung mit Si₅Mes₆ entspricht das HOMO von **3Dip** nicht etwa den nichtbindenden Orbitalen der Brückenköpfe, sondern vielmehr Bindungselektronen des Clusters (Abbildung 2). Die starke Rotverschiebung des Übergangs in **3** im Vergleich

zu Si₅Mes₆ resultiert wohl aus der Aufhebung der Entartung des HOMO durch Symmetrierniedrigung (*C*₂ für **3** gegenüber *D*_{3h} für Si₅Mes₆). Die energetisch niedrigsten vertikale S-T-Anregung von **3** bedarf 50.5 kcal mol⁻¹, entsprechend $\lambda_{\text{max}} = 566.5$ nm. Dass die zugehörige Bande für **3** nicht beobachtet wird, kann an verringriger Schwingungskopplung aufgrund der starreren Struktur liegen, eventuell aber auch an einer Überlagerung durch Ausläufer der intensiven Bande bei 473 nm.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **3** in [D₆]Benzol zeigt vier Signale bei $\delta = 174.6$, 14.8, 7.5 und –274.2 ppm im Verhältnis 1:1:2:2 in Übereinstimmung mit der Symmetrie von **3** (*C*₂ gegenüber *C*_i für **2**). Die Dispersion der chemischen Verschiebungen von **3** ($\Delta\delta = 448.8$ ppm) ist sogar noch größer als beim jüngst beschriebenen Tetrasilacyclobutadien.^[5a] Die Resonanz bei $\delta = -274.2$ ppm wird basierend auf 2D-²⁹Si/¹H-Korrelationsspektren den unsubstituierten Brückenkopfatomen von **3** zugeordnet. Weiter gestützt wird dies durch die nahezu identische ²⁹Si-NMR-Verschiebung der Brückenkopfatome von Brehers Si₅Mes₆ bei $\delta = -273.2$ ppm.^[18] Auf den ersten Blick schien das Tieffeldsignal bei $\delta = 174.6$ ppm nicht mit der Festkörperstruktur von **3** im Einklang und vielmehr einem formal sp²-hybridisierten Siliciumatom zu gehören, wie jenen in Tetrasilyldisilenen^[2] oder Silylkationen (Mes₃Si⁺B(C₆F₅)₄ in [D₆]Benzol: $\delta = 225.5$ ppm).^[22] Nach der 2D-²⁹Si/¹H-Korrelation von **3** ist dieses Signal jedoch einer SiTip₂-Einheit und folglich einem vierfach koordinierten Siliciumatom zuzuordnen. Die berechneten ²⁹Si-NMR-Verschiebungen für **3Dip** ($\delta = 207.0$, 32.1, 20.4, und –267.0 ppm)^[21] sind den experimentellen NMR-Daten von **3** sehr ähnlich und bestätigen, dass das am stärksten entschirmte Siliciumatom zum unverbrückten „Propellerflügel“ (Si6) gehört. Nach unserer Kenntnis ist es damit das am stärksten tieffeldverschobene NMR-Signal eines vierfach koordinierten Siliciumatoms in molekularer Umgebung in Abwesenheit von Übergangsmetallen.^[23] Im Vergleich zeigen sogar donorstabilisierte Silylkationen Resonanzen bei weit

höherem Feld (z.B. $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$: $\delta = 92.3$ ppm).^[24]

Die Topologie der magnetisch induzierten Ströme erklärte die chemischen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen des dismatischen Hexasilabenzolisolomers **2**.^[16] In gleicher Weise schließt der Clusterstrom im verbrückten Propellanderivat **3H** ($\text{R} = \text{H}$, Abbildung 3a; siehe die Hintergrundinformationen) Si1

schirmungseffekte nahezu auf, was zu der relativ kleinen chemischen Verschiebung von $\delta = 7.5$ ppm führt. Wie bei **2**^[16] ist der innerste Stromwirbel in **3H** ebenfalls diatrop, ein typisches Unterscheidungsmerkmal von Clusterströmen gegenüber Ringströmen in 2D-aromatischen Systemen. Der gesamte induzierte molekulare Strom (integriert durch die Halbebene parallel zum \mathbf{B} -Feld und durch die zentrale Schleife zwischen Si1 und Si1') in **3H** beträgt 10.0 nAT^{-1} rein diamagnetischen Beitrags (0.0 nAT^{-1} paramagnetisch). Nahezu identische Werte wurden für **2H** gefunden.^[15]

Erste Untersuchungen in Bezug auf eine weitere Funktionalisierung bestätigten die hohe Reaktivität der Brückenkopfatome von **3**. Die Behandlung von **3** mit elementarem Brom oder Iod liefert die 1,5-dihalogenierten Derivate **4a,b**, die als orangefarbene Kristalle in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert wurden (Schema 2).^[17] Es ist bemerkenswert, dass die Farbe der halogenierten Derivate **4a,b** durch die Halogenierung nicht so stark beeinflusst wird wie üblicherweise bei der Absättigung freier Valenzen in Siliciumverbindungen. Die Blauverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum verglichen mit **3** ist klein bis vernachlässigbar (**3**: $\lambda_{\text{max}} = 473$; **4a**: $\lambda_{\text{max}} = 436$; **4b**: $\lambda_{\text{max}} = 463$ nm). Dagegen werden die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der beiden Verbindungen zwischen $\delta = 21.2$ und -77.4 ppm – und somit innerhalb des gewöhnlichen Bereichs für kleine Siliciumringe – beobachtet, was eine weitere Bestätigung liefert, dass die ungewöhnlichen Verschiebungen für **3** in der Tat von der Beteiligung der nichtbindenden Elektronendichte am Clusterstrom herrühren.

Die Strukturen von **4a,b** im Festkörper wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt. (Abbildung S8 und S13 in den Hintergrundinformationen).^[17] Bemerkenswerterweise zeigen die Molekülstrukturen von **4a,b** eine kleine, jedoch signifikante Verringerung des Abstands zwischen den Brückenkopfatomen im Vergleich zu der unsubstituierten Propellans-Struktur **3** (3-th_3 : $2.7076(8)$; **4a**: $2.6547(7)$; **4b**: $2.6810(17)$ Å). Dies bildet einen starken Kontrast zu der substanziellen Vergrößerung des Abstands zwischen den Brückenkopfatomen von Kohlenstoff-Propellanen nach deren Substitution ([1.1.1]Propellane: $1.577\text{--}1.605$ Å; Bicyclo[1.1.1]pentane: $1.80\text{--}1.891$ Å),^[26] ist aber qualitativ in Einklang mit früheren Beobachtungen zur Addition von elektropositiveren Reagentien an schwerere Propellane, wobei ausschließlich kleine Verlängerungen gefunden wurden.^[27] Es ist vorstellbar, dass die Verringerung des Abstands zwischen den Siliciumatomen im Brückenkopf mit einem steigenden s-Charakter der Clusterbindungen einhergeht – und daher eine Kontraktion des gesamten Siliciumgerüsts zur Folge hat. Solch ein erhöhter s-Charakter sollte auf der Basis der Bentschen Regel für elektronegative Substituenten erwartet werden.^[28] Wir haben vor kurzem einen ähnlichen Substituenteneffekt in Cyclotrisilanen beobachtet.^[29]

Zusammenfassend berichten wir mit dem verbrückten Propellans **3** über ein stabiles Derivat des vermutlich globalen Minimums auf der Si_6H_6 -Potentialhyperfläche und somit über das thermodynamische Gegenstück zu Benzol in der Siliciumchemie. Aus dem magnetisch induzierten Clusterstrom in **3** resultieren eine beispiellose Dispersion von ^{29}Si -NMR-

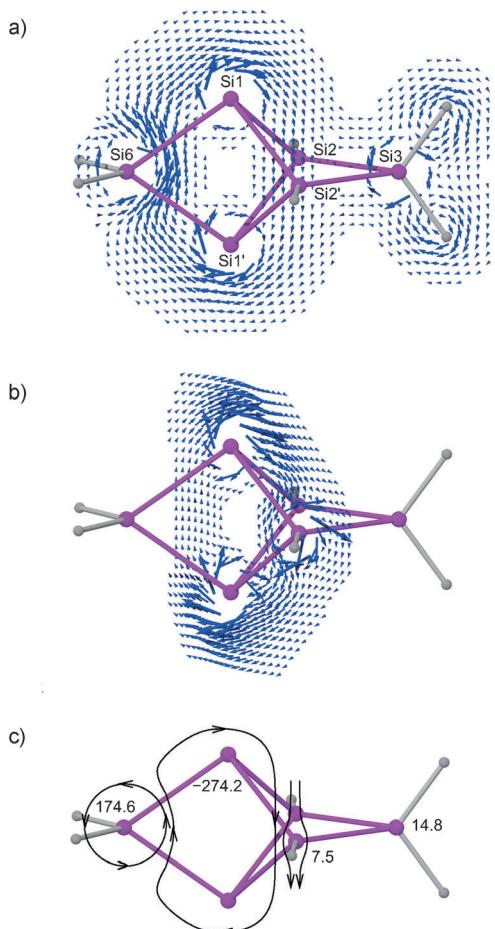


Abbildung 3. Magnetisch induzierte Stromdichtefeldvektoren in **3H**, berechnet mit der GIMIC-Methode^[25] (Gauge-Including Magnetically Induced Currents). Das magnetische Feld (\mathbf{B} -Vektor) ist parallel zu $\text{Si}_2\text{-Si}_2'$, daher verlaufen diatrop Schleifen im Uhrzeigersinn, paratrop Schleifen gegen den Uhrzeigersinn. Sehr kleine und sehr intensive Ströme sind nicht abgebildet. Die größten abgebildeten Pfeile gehen aus den diatropen atomaren Larmorströmen von geschlossenen atomaren Unterschalen hervor: a) Vektoren in der $\text{Si}_6\text{-Si}_1\text{-Si}_1'\text{-Si}_3$ -Ebene. b) Vektoren in der $\text{Si}_1\text{-Si}_1'\text{-Si}_2'$ -Ebene. c) Dominierende (Nicht-Larmor-)Stromschleifen; experimentelle chemische ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **3** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ [ppm].

und Si_1' in einer diatropen Stromschleife ein, wodurch eine magnetische Abschirmung durch Rückinduktion entsteht. Dieser starke Stromwirbel schließt das nahegelegene Si_6 aus, das seinerseits von einer ausgeprägten paratropen Stromschleife umgeben ist und so zum beobachteten ungewöhnlichen ^{29}Si -NMR-Tieffeldsignal bei $\delta = 174.6$ ppm für **3** führt. Der Hauptstromwirbel verzweigt sich interessanterweise um Si_2 und Si_2' herum (Abbildung 3b). Daher heben sich Ab-

Verschiebungen und das bis heute am stärksten entschirmte vierfach koordinierte Siliciumatom. Dank der beachtlichen thermischen Stabilität von **3** gelingt ein leichter Transfer in die Gasphase mit möglicher Verwendung für Gasphasenabscheidungstechniken. Die Halogenierung der Brückenkopfpositionen bestätigt wiederum eine hohe Reaktivität, die eine Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung des tricyclischen Siliciumgerüsts bietet.

eingegangen am 15. April 2011

online veröffentlicht am 4. Juli 2011

Stichwörter: Anorganische Synthesen · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Isomerisierungen · Silicium

- [1] T. C. Dinadayalane, U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11433–11448.
- [2] Aktuelle Übersichten: a) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, Chichester, **2010**; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; c) D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2476–2485; d) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73–148; e) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2822–2834; f) A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1429–1448; g) R. West, *Polyhedron* **2002**, *21*, 467–472; h) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39–52.
- [3] (Homo)Trisilacyclopropenyl-Kationen: a) A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11250–11251; b) M. Ichinohe, M. Igarashi, K. Sanuki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9978–9979.
- [4] Tetrasilacyclobutadienyl-Dianionen: a) V. Ya. Lee, K. Takanashi, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4758–4759.
- [5] Antiaromatisches Tetrasilacyclobutadien: a) K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Science* **2011**, *331*, 1306–1309; b) Y. Apeloig, *Science* **2011**, *331*, 1277–1278.
- [6] Übersicht über aromatische Siliciumverbindungen: V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6716–6740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6596–6620.
- [7] a) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 648–650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 634–636; b) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5648–5649.
- [8] a) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7766–7767; b) J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9238–9240.
- [9] a) S. S. Sen, H. W. Roesky, K. Meindl, D. Stern, J. Henn, A. C. Stückl, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5873–5875; b) H.-X. Yeong, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12956–12961.
- [10] a) S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1121–1122; b) A. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 634–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 651–652; c) D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *84*, 1664–1669; d) Z. Slanina, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 175–178; e) K. K. Baldridge, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1477–1487; f) A. Grassi, G. M. Lombardo, R. Pucci, G. G. N. Anglella, F. Bartha, N. H. March, *Chem. Phys.* **2004**, *297*, 13–19; g) J. C. Santos, P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 439–442; h) V. Mohan, A. Datta, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 136–140.
- [11] a) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670; b) S. Sakai, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10370–10373; c) J. J. Engelberts, R. W. A. Havenith, J. H. van Lenthe, L. W. Jenneskens, P. W. Fowler, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5266–5272; d) J. G. Hill, D. L. Cooper, P. B. Karadakov, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7913–7917; e) A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893; f) S. C. A. H. Pierrefixe, F. M. Bickelhaupt, *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 209–215.
- [12] a) M. Zhao, B. M. Gimarc, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5378–5386; b) T. Miyazaki, T. Uda, I. Stich, K. Terakura, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 346–352; c) V. P. Meleshko, Yu. N. Morokov, V. A. Shveigert, *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*, 10–15; d) V. Meleshko, Yu. Morokov, V. Schweigert, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 118–124; e) Y. Ge, J. D. Head, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *95*, 617–626; f) M. Moteki, S. Maeda, K. Ohno, *Organometallics* **2009**, *28*, 2218–2224.
- [13] A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5853–5854.
- [14] Z. Chen, R. B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613–3642.
- [15] a) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566; b) C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4978–4981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4860–4862.
- [16] R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10203–10206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10006–10009.
- [17] Experimentelle Details einschließlich der Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **3** und **4a,b** sind in den Hintergrundinformationen angegeben. CCDC-817296, -817297, -817298 und -817299 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.
- [18] D. Nied, R. Köpke, W. Klopper, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265.
- [19] Übersichten: a) F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–810; c) H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011; d) M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **2001**, S. 1–163.
- [20] a) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454–6456; b) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7024–7029; c) C. Drost, M. Hildebrand, P. Lonnecke, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 93–98; d) A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *Organometallics* **2004**, *23*, 4009–4011; e) D. Nied, W. Klopper, F. Breher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1439–1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1411–1416; f) D. Nied, F. Breher, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3455–3466.
- [21] Theoretische Rechnungen zu **3Dip** wurden mit Gaussian09 ausgeführt (Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**). Geometriemodellierung, IR-Frequenzen und TD-DFT wurden auf den B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet. NMR-Verschiebungen wurden durch Verwendung eines polarisierbaren Kontinuummodells für Benzol mit einem erweiterten Basissatz (6-311+G(2df) für Si, 6-31G(d) für C und H) erhalten. Details wurden auf SPECTRA abgelegt und können gebührenfrei bezogen werden auf <http://dx.doi.org/> unter den folgenden Bezeichnungen: 10042/to-2399 (IR); 10042/to-2397 (NMR); 10042/to-7606 (TD-DFT); 10042/to-7575 (vertikale Triplett-Anregung).
- [22] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [23] Die chemischen Verschiebungen in den ²⁹Si-NMR-Spektren von Übergangsmetallsiliciden reichen über einen viel größeren Be-

- reich: T. M. Duncan, D. M. Hamilton, *J. Mater. Res.* **1988**, *3*, 943–950.
- [24] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [25] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952–3956.
- [26] M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169–234.
-
- [27] a) L. R. Sita, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 191–197; b) D. Nied, E. Matern, H. Berberich, M. Neumaier, F. Breher, *Organometallics* **2010**, *29*, 6028–6037; c) D. Nied, P. Oña-Burgos, W. Klopper, F. Breher, *Organometallics* **2011**, *30*, 1419–1428.
- [28] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [29] K. Abersfelder, D. Scheschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114–4121.