

Hydrosilylierung mit Silicium(II)

Hydrosilylierung von Alkinen mit einem Ni(CO)₃-stabilisierten Silicium(II)-Hydrid**

Miriam Stoelzel, Carsten Präsang, Shigeyoshi Inoue, Stephan Enthaler und Matthias Driess*

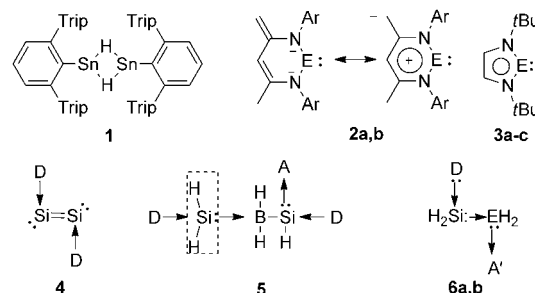
Professor Robert West gewidmet

Die Chemie der niedervalenten schweren Elemente der 14. Gruppe ist bereits seit Jahrzehnten ein bedeutendes und faszinierendes Themenfeld.^[1a,b] Durch den Einsatz von sterischer Abschirmung mit sperrigen Substituenten am niedervalenten Zentrum und/oder Donor-Akzeptor-Stabilisierungen wurden in den letzten 30 Jahren großartige Fortschritte erzielt. Dennoch sind zweiwertige Spezies mit Element(II)-Wasserstoff-Bindungen [H₂E: und R(H)E; E = Si, Ge, Sn, Pb; R = organische Reste, Amine] aufgrund mangelnder sterischer Abschirmung besonders schwer zu stabilisieren.^[1c,g] Das erste Zinn(II)-Hydrid **1** ohne Donorsubstituenten wurde im Jahr 2000 von Power et al.^[2] beschrieben, und obwohl sehr große Terphenylgruppen eingesetzt wurden, liegt **1** als Dimer mit verbrückenden Hydridoliganden vor.

Gut kombinieren kann man die sperrigen Substituenten auch mit der oben bereits erwähnten nützlichen Methode der Donor-Akzeptor-Stabilisierung. Die N-heterocyclischen schweren Carbenanaloge der 14. Gruppe **2a,b**^[3a,b] und **3a-c**^[4] (Schema 1) tragen N-gebundene organische Reste von beachtlicher Größe und profitieren zusätzlich von einer 6 π -Elektronendelokalisierung.^[5]

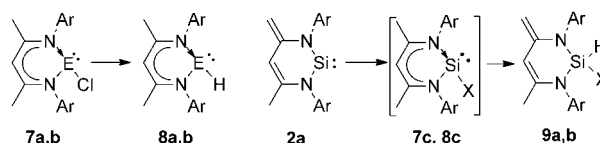
Kürzlich wurde durch intra- und intermolekulare Donor-Akzeptor-Stabilisierung die Isolierung und Charakterisierung verschiedener schwer zugänglicher niedervalenter Verbindungen der 14. Gruppe realisiert, wie das Disilicium **4**,^[6] das Silylen **5**^[7] und die Alkenanaloge **6a,b**^[8] (E = Ge, Sn; Schema 1). Hauptgruppen- und Übergangsmetallhydride sind wegen ihrer Schlüsselrolle in zahlreichen Reaktionen (z. B. Hydrometallierungen von ungesättigten organischen Substraten) im Labor- und Industriemaßstab und als Zwischenprodukte in diversen Synthesen von besonderem Interesse.^[9]

Unter Berücksichtigung aller Hydrometallierungsreaktionen der Hydride der 14. Gruppe hat sich die Hydrosilylierung zu einer der wichtigsten und vielseitigsten Synthesemethoden für Materialien und Feinchemikalien entwickelt.^[10]



Schema 1. Das dimere Zinn(II)-Hydrid **1** und N-heterocyclische Carbenanaloge **2a,b** (E = Si, Ge) und **3a-c** der schweren Elemente der 14. Gruppe mit einem 6 π -Elektronensystem. Donorstabilisiertes (Si⁰)₂ **4** und Donor-Akzeptor-stabilisiertes H₂Si: **5** und H₂Si=EH₂ **6a,b**, D = :C{N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)CH}₂, A = B₃H₇, A' = W(CO)₅. **3a-c**: E = Si, Ge, Sn, **6a,b**: E = Ge, Sn. Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃.

Folglich ist die Eignung von vierwertigen Elementhydriden der 14. Gruppe (z. B. R₃E-H) für Hydrometallierungen gut erforscht, wohingegen zweiwertige Hydride der 14. Gruppe weit weniger untersucht sind.^[1g,11] Roesky et al.^[12,13] berichteten in den letzten Jahren über die ersten terminalen, monomeren Hydride mit Ge^{II} und Sn^{II} in LGeH (**8a** in Schema 2; L = HC(CMeNAr)₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) und LSnH (**8b**) und deren Reaktivität gegenüber homo- und heteronuklearen Mehrfachbindungen. Beide Verbindungen sind jeweils aus dem entsprechenden Germanium(II)- oder Zinn(II)-chlorid, LGe^{II}Cl **7a** bzw. LSn^{II}Cl **7b**, durch eine Cl-H-Metathese erhältlich (Schema 2).



Schema 2. Monomeres Ge^{II}- und Sn^{II}-Chlorid **7a,b** und -Hydrid **8a,b**. Synthese von Silicium(IV)-Verbindungen **9a,b** aus Silylen **2a** über die instabilen 1,4-Addukte **7c**, **8c**. **7a,8a**: E = Ge; **7b**, **8b**: E = Sn; **7c**, **9a**: X = Cl, **2a** + HCl. **8c**, **9b**: X = H, **2a** + NH₃·BH₃.

Die gleiche Strategie kann für die Synthese des analogen Silicium(II)-Hydrids **8c** nicht angewendet werden, da die entsprechende Silicium(II)-Vorstufe **7c** nicht isolierbar ist. Die Reaktion des stabilen Silylens **2a** mit HCl-Lösungen in Et₂O liefert bei Raumtemperatur nahezu quantitativ über das 1,4-Addukt **7c** als Zwischenstufe das Chlorsilan **9a**. Ebenso liefert die direkte Hydrierung des Germylenanalogons **2b**^[3b]

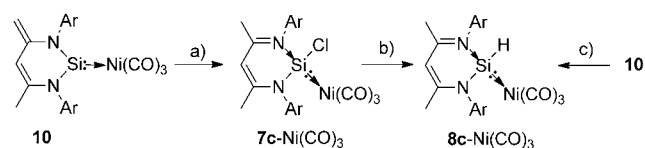
[*] M. Stoelzel, Dr. C. Präsang, Dr. S. Inoue, Dr. S. Enthaler, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie:
Metallorganik und Anorganische Materialien
Sekt. C2, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.metallorganik.tu-berlin.de/>

[**] Wir danken dem Exzellenzcluster „UniCat“ (finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und verwaltet durch die TU Berlin) für finanzielle Unterstützung. S. I. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für eine Sofja-Kovalevskaja-Förderung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105722> zu finden.

mit Aminboran ($\text{H}_3\text{B-NH}_3$) ausschließlich das 1,4-Addukt LGeH (**8a**),^[14] wohingegen die gleiche Hydrierung des Silylens **2a** mit Aminboran lediglich zum entsprechenden 1,1-Additionsprodukt, dem Silicium(IV)-Dihydrid **9b** (Schema 2), führt.

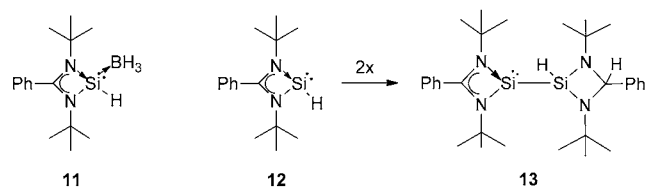
Kürzlich haben wir gezeigt, dass die Bildung des thermodynamisch begünstigten 1,1-Addukts des Silylens **2a** aus dem anfangs gebildeten, kinetisch bevorzugten 1,4-Additionsprodukt durch Koordination des Si^{II} -Donorzentrums von **2a** an ein $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment verhindert wird, was zu der entsprechenden Vorstufe, dem Silylenkomplex **10**, führt.^[15] Die Anwendung dieses chemischen Kniffs ermöglicht uns die Synthese des ersten isolierbaren Silicium(II)-Hydrid-Nickel(0)-Komplexes **8c-Ni(CO)₃** (Schema 3), der, wie sich herausstellte, für Silicium(II)-Hydrosilylierungen von Alkinen geeignet ist.



Schema 3. Synthese des Donor-Akzeptor-stabilisierten Silicium(II)-Hydrids **8c-Ni(CO)₃** aus dem Silylen- $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplex **10** in einem Schritt oder in zwei Schritten über das Donor-Akzeptor-stabilisierte Silicium(II)-chlorid **7c-Ni(CO)₃**. a) HCl , b) $\text{Li}[\text{B}(\text{Et}_3)\text{H}]$, c) NH_3BH_3 .

Es konnten zwei Synthesewege mit jeweils akzeptablen Ausbeuten für den neuen Silicium(II)-Hydrid-Nickel(0)-Komplex **8c-Ni(CO)₃**, ausgehend von **10**, gefunden werden. Einerseits kann ein zweistufiger Syntheseweg genutzt werden, der mit einer 1,4-Addition von HCl an den Komplex **10** beginnt. Man erhält zunächst den gewünschten $\text{LSi}(\text{Cl})\text{-Ni}(\text{CO})_3$ -Komplex **7c-Ni(CO)₃**. Anschließend substituiert man das Chlorid durch Hydrid unter Bildung des isolierbaren Silicium(II)-Hydrid-Komplexes **8c-Ni(CO)₃**. Andererseits ist **8c-Ni(CO)₃** auch direkt mit Aminboran als Wasserstoffquelle aus **10** unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten erhältlich (Schema 3).

Das ähnliche, BH_3 -geschützte Silicium(II)-Hydrid $\text{L}^*\text{Si}^{\text{II}}(\text{H})\text{BH}_3$ (**11**)^[16] mit einem anderen Ligandensystem wurde kürzlich aus $\text{L}^*\text{Si}^{\text{II}}(\text{Cl})\text{BH}_3$ ($\text{L}^* = \text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2$) durch Reaktion mit K-Selectrid ($\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]$) synthetisiert (Schema 4). Über die Reaktivität des Hydrids **11** wurde bis heute allerdings nichts berichtet. Eine analoge Reaktion der ungeschützten Vorstufe $\text{L}^*\text{Si}^{\text{II}}\text{Cl}$ ergibt die dimere Silici-



Schema 4. Das BH_3 -geschützte Silicium(II)-Hydrid **11** und Bildung von Silylen **13** über intermolekulare Hydrosilylierung des „freien“ Silicium(II)-Hydrids **12**.

um(II)-Verbindung **13**. So et al. schlugen die Bildung eines Silicium(II)-Hydrids **12** als Zwischenprodukt vor, das über eine Hydrosilylierung zu **13** dimerisiert.^[17]

Die Synthese von **7c-Ni(CO)₃** aus **10** mit HCl -Lösungen in Et_2O erfolgt bereits bei tiefer Temperatur (-78°C). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7c-Ni(CO)₃** stimmt mit dem vorgeschlagenen 1,4-Additionsprodukt überein. Demzufolge ist auch die chemische Verschiebung des $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signals ($\delta = 44.1$ ppm) vergleichbar mit bekannten $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexen.^[15a] In einem anschließenden Schritt kann **7c-Ni(CO)₃** mit $\text{Li}[\text{HB}(\text{Et}_3)]$ zum gewünschten Silicium(II)-Hydrid **8c-Ni(CO)₃** reagieren, sowie zu LiCl und Triethylboran, die durch Filtration bzw. Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden können. Andererseits kann das Silicium(II)-Hydrid **8c-Ni(CO)₃** auch direkt aus **10** mit Aminboran als geeignetes Hydrierungsreagens synthetisiert werden;^[16,18] letztere Hydrierung des Silylenkomplexes **10** erfolgt bei Raumtemperatur. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8c-Ni(CO)₃** zeigt ein neues Singulett bei $\delta = 6.15$ ppm ($J_{\text{Si,H}} = 154$ Hz), das dem Si-H-Proton zugeordnet werden kann. Die ^{29}Si -Verschiebung bei $\delta = 45.1$ ppm ist der des Komplexes **7c-Ni(CO)₃** sehr ähnlich. Die Si-H-Streckschwingung kann nicht genau zugeordnet werden, da diese von den starken CO-Banden im Bereich von $\tilde{\nu} = 2050$ – 1950 cm^{-1} überlagert wird, dennoch kann daraus geschlossen werden, dass die Si-H-Streckschwingung im Vergleich zu **9a,b** ($\tilde{\nu} = 2238, 2168$ cm^{-1} ; Schema 2) und den meisten typischen Si^{IV} -Hydriden ($\tilde{\nu} = 2300$ – 1950 cm^{-1}) zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Der Vergleich der CO-Streckschwingungen von **7c-Ni(CO)₃** und **8c-Ni(CO)₃** [$\tilde{\nu}(\text{A}_1\text{-Mode}) = 2057$ (**7c-Ni(CO)₃**) bzw. 2045 (**8c-Ni(CO)₃**) cm^{-1}] weist deutlich auf ein stärkeres Donorpotenzial des Hydridosilicium(II)-Liganden in **8c-Ni(CO)₃** gegenüber dem Chlorosilicium(II)-Liganden in **7c-Ni(CO)₃** hin. Die Banden der CO-Streckschwingungen von **8c-Ni(CO)₃** sind weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben als für Verbindungen dieses Typs bis heute beobachtet wurde; somit ist **8c-Ni(CO)₃** der bisher stärkste σ -Donorligand seiner Art.^[15a]

Die Strukturen von **7c-Ni(CO)₃** und **8c-Ni(CO)₃** im Festkörper konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.^[19] Geeignete Kristalle von **7c-Ni(CO)₃** (Abbildung 1) und **8c-Ni(CO)₃** (Abbildung 2) wurden aus konzentrierten Toluollösungen bei -20°C erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Atome der C_3N_2 -Rückgrate von **7c-Ni(CO)₃** und **8c-Ni(CO)₃** sind annähernd coplanar.

Das Siliciumatom ist jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert und befindet sich für **7c-Ni(CO)₃** und **8c-Ni(CO)₃** um 69.4 pm bzw. 71.2 pm außerhalb der Hauptebene der Ligandenrückgrate. Die etwas kleineren N-Si-N-Winkel von 96° (**7c-Ni(CO)₃**) und 95° (**8c-Ni(CO)₃**) weisen auf einen erhöhten p-Charakter der Si-N-Bindungen hin, wohingegen die größeren Ni-Si-N-Winkel von 122 – 123° auf einen verstärkten s-Charakter der Si-Ni-Bindung hindeuten.

Wie oben erwähnt, können die Ge^{II} - und Sn^{II} -Hydride **8a,b** bei Raumtemperatur ohne Zusatz eines Katalysators an Hydrometallierungsreaktionen teilnehmen (z. B. mit Alkinen und CO_2).^[13] Der leichte Zugang zu **8c-Ni(CO)₃** veranlasste

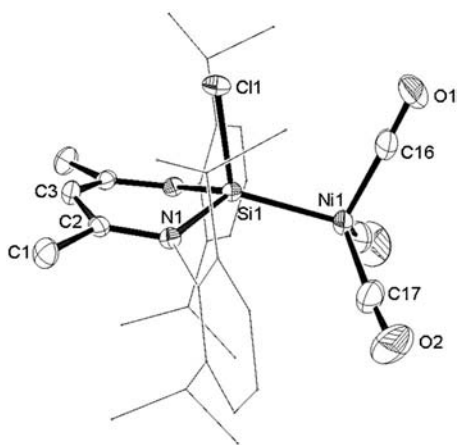


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7c**-Ni(CO)₃. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **7c**-Ni(CO)₃: Si1–Ni1 223.6(1), Si1–Cl1 214.3(1), Si1–N1 183.0(2), N1–C2 134.1(3), C1–C2 150.4(3), C2–C3 138.9(3); N1–Si1–N1 95.95(9), N1–Si1–Ni1 122.85(7), N1–Si1–Cl 97.65(7), Ni–Si–Cl 114.40(5).

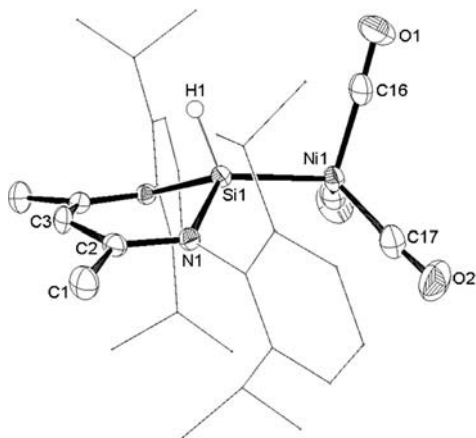
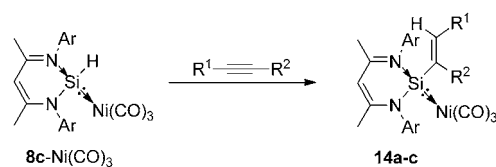


Abbildung 2. Molekülstruktur von **8c**-Ni(CO)₃. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, außer an Si1, sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **8c**-Ni(CO)₃: Si1–Ni1 225.24(8), Si1–N1 183.43(16), N1–C2 134.0(3), C1–C2 150.4(3), C2–C3 139.1(2); N1–Si1–N1 95.42(8), N1–Si1–Ni1 121.67(6).

uns zu untersuchen, ob der Silicium(II)-Hydrid-Komplex mit stöchiometrischen Mengen eines Alkins ohne den Einsatz eines externen Katalysators eine Hydrosilylierungsreaktion eingeht. Tilley,^[20] Tobita^[21] und andere Arbeitsgruppen nutzten Silicium(II)-Hydride und Silylen-Metall-Komplexe sowohl direkt in Hydrosilylierungen von C-C- und C-N-Mehrfachbindungen oder beschrieben sie als naheliegende Zwischenprodukte auf der Grundlage von experimentellen Daten und DFT-Rechnungen. Obwohl der Raum um die Si-H-Bindung mit zwei sperrigen Arylliganden und einem Ni(CO)₃-Fragment stark ausgefüllt ist, reagiert **8c**-Ni(CO)₃ direkt mit Diarylalkinen bei 90 °C in Toluol (Schema 5). Die Hydrosilylierung des symmetrischen Diphenylacetylen mit **8c**-Ni(CO)₃ verläuft stereoselektiv und ergibt lediglich das



Schema 5. Hydrosilylierung von Diarylacetylenen mit **8c**-Ni(CO)₃; Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, **14a**: R¹ = R² = Ph, **14b**: R¹ = *p*-Tol, R² = Ph, **14c**: R¹ = Ph, R² = *p*-Tol.

cis-Additionsprodukt (LSi(PhC=CHPh)-Ni(CO)₃ (**14a**) mit einer Si^{II}-Alkenyl-Einheit (siehe das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse^[19] in Abbildung 3). Das ¹H-NMR-Spektrum von **14a** zeigt ein neues Singulett bei δ = 8.14 ppm, das dem Proton des Alkenylrests zugeordnet werden kann. Die Resonanz im ²⁹Si-NMR-Spektrum tritt bei δ = 64.9 ppm auf.

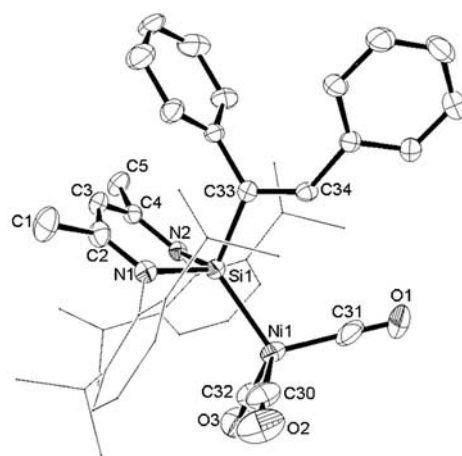


Abbildung 3. Molekülstruktur von **14a**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **14a**: Si1–Ni1 227.5(1), Si1–N1 185.3(4), Si1–N2 184.6(3), N1–C2 133.9(5), N2–C4 135.6(5), C1–C2 149.4(5), C2–C3 140.5(5), C3–C4 136.4(5), C4–C5 151.3(5), Si1–C33 193.8(5), C33–C34 134.1(7); N1–Si1–N2 95.6(1), N1–Si1–Ni1 115.8(1), N2–Si1–Ni1 118.2(1), N1–Si1–C33 100.5(2), N2–Si1–C33 101.5(2), Ni1–Si1–C33 121.0(1).

Geeignete Kristalle von **14a** (Abbildung 3) konnten bei –20 °C aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden. Die Verbindung **14a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1̄. Die Metrik des Rückgrats von **14a** ist vergleichbar mit der von **8c**-Ni(CO)₃ und demzufolge auch annähernd coplanar. Bemerkenswert ist, dass die Insertion des Alkins in die Si-H-Bindung von **8c**-Ni(CO)₃ lediglich einen geringen Einfluss auf den N-Si-N-Winkel im Vergleich zur Vorstufe hat. Jedoch verursacht der sterische Anspruch der Alkenyleinheit einen kleineren Ni-Si-N-Winkel (115°, 118°). Die Si-Ni-Bindungslänge von 227.5(1) nach der Hydrosilylierung verweist auf eine etwas schwächere Bindung.

Um eine bessere Einsicht in den Mechanismus der Hydrosilylierung von Alkinen mit dem Silicium(II)-Hydrid-Komplex **8c**-Ni(CO)₃ zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen (siehe die Hintergrundinformation für weitere De-

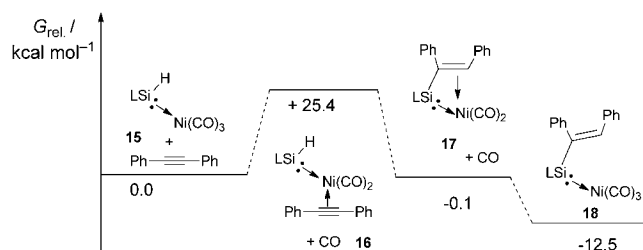


Abbildung 4. Relative Energien für die Modellverbindungen **15–18**, abgeleitet aus DFT-Rechnungen. L = HC(MeCNPh)₂.

tails) für die Modellverbindungen **15–18** (Abbildung 4) mit dem Programm Gaussian03 durchgeführt (Basissatz 6-31G(d) für die Si-, N-, C-, O- und H-Atome auf B3LYP-Niveau und dem LANL2DZ-Niveau für das Ni-Atom). Da für die direkte Annäherung des Alkins an die Si-H-Bindung der Modellverbindung **15** kein vernünftiger Reaktionspfad gefunden werden konnte, schlagen wir vor, dass die Hydrosilylierung durch das Nickelzentrum vermittelt wird. Dieser Vorschlag deckt sich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, die zeigen, dass im ersten Schritt der Reaktion ein einfacher Ligandenaustausch von CO durch ein Alkin am Ni-Zentrum stattfindet. Dieser Schritt benötigt 25.4 kcal mol⁻¹ und ergibt die Modellverbindung **16**, die eine Ni(CO)₂(η²-Alkynyl)-Einheit trägt. Anschließend kann die koordinierende C-C-Dreifachbindung in die Si-H-Bindung inserieren, was den Ni(CO)₂(Si^{II}-Alkenyl)-Olefinokomplex **17** in einer schwach exothermen Reaktion ergibt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die metallkatalysierte Hydrosilylierung von Ethen mit einem Ruthenium-Silylen-Komplex vorgeschlagen.^[24] Abschließend kann der Si^{II}-Olefinligand in einer exothermen Reaktion ($\Delta G_{\text{rel}} = -12.5$ kcal mol⁻¹) wieder durch CO verdrängt werden, und dies liefert den Komplex **18** (Abbildung 4). Eine Nickelhydridspezies, die als Intermediat die Verbindungen **16** und **17** in direkten Zusammenhang bringen könnte, wurde auf der Hyperfläche identifiziert, doch diese Struktur hat eine so hohe Energie ($\Delta G_{\text{rel}} = +44.8$ kcal mol⁻¹), dass sie für die Reaktion nicht relevant zu sein scheint (siehe die Hintergrundinformation).

Um den vorgeschlagenen Mechanismus abzusichern, wurde die Hydrosilylierungsreaktion unter den gleichen Bedingungen in einer CO-Atmosphäre untersucht. Der Überschuss an CO (ungefähr 60 Äquivalente, abgeschätzt über das Volumen des Reaktionsgefäßes; siehe die Hintergrundinformation) unterbindet die Bildung von **14a** vollständig, was durch ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft wurde. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei der Dissoziation des CO-Liganden und der Koordination der C-C-Dreifachbindung an das Nickelatom um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Reaktion handelt.

Eingegangen am 12. August 2011,
veränderte Fassung am 27. September 2011
Online veröffentlicht am 21. November 2011

Stichwörter: Hydride der 14. Gruppe · Hydrosilylierungen · Katalysatorfreie Reaktion · Niedervalente Verbindungen · Silylene

- [1] a) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511; b) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; c) S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5728–5730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5614–5615; d) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767; e) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. MacDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; f) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcom, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777–779; g) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.201105639; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201105639.
- [2] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785–8786.
- [3] a) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629; b) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4455–4458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349–4352.
- [4] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; b) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488; c) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Niegler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966–1969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888–1891.
- [5] a) M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405–2410; b) R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Müller, B. Gehrhus, M. F. Lappert, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1639–1640; c) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [6] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [7] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8874–8876.
- [8] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8504–8507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8354–8357.
- [9] a) H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281; b) G. S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383–392; c) C. D. Beard, J. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7950–7954; d) W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 665–683; e) N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3984–3986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3856–3858.
- [10] a) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**, S. 401–422; b) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979; c) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C65–C67.
- [11] a) D. A. Armitage, *Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone), The Chemical Society, London, **1980**, S. 110–175; b) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 896–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 837–846; siehe auch Lit. [1g].
- [12] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2664–2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602–2605.
- [13] a) A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1288–1293; b) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 132–138; c) A. Jana, G. Tavčar, H. W. Roesky, M. John, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9487–9489; d) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1126–1129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106–1109; e) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543–9548.

- [14] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [15] a) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046; b) C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199–10202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005.
- [16] A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463.
- [17] S.-H. Zhang, H.-X. Yeong, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10250–10254.
- [18] a) A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [19] Die Daten für **7c**, **8c** und **14a** wurden an einem Oxford Diffraction Xcalibur S Sapphire bei 150(2) K mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem SHELX-97-Softwarepaket^[22] gegen F^2 verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet und isotrop verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SCALE3 ABSPACK^[23] durchgeführt. CCDC-837329 (**7c**), -837327 (**8c**) und -837328 (**14a**) 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.
- [20] a) P. G. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640–13641; b) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719; c) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9226–9227.
- [21] a) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 220–223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 218–221; b) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2176–2177; c) M. Ochiai, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8340–8342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8192–8194.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1997**.
- [23] CrysAlis RED, Oxford Diffraction, Ltd., Version 1.171.29.10.
- [24] C. Beddie, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13564–13565.