

Ein cyclisches Silylon („Siladicarben“) mit einem elektronenreichen Silicium(0)-Atom**

Yun Xiong, Shenglai Yao, Shigeyoshi Inoue, Jan Dirk Epping und Matthias Driess*

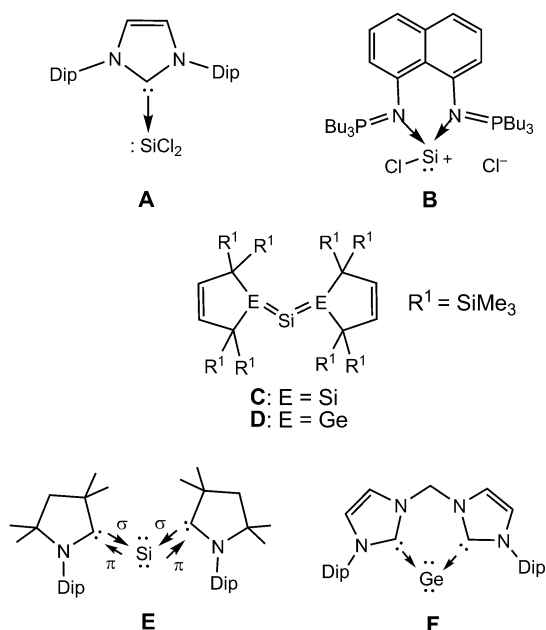
Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese und Reaktivität niedervalenter Silicium-Spezies ist von zunehmendem Forschungsinteresse. Neben dem erfolgreichen Zugang zu zweifach koordinierten cyclischen^[1] und acyclischen Silylenen,^[2] konnten sogar einige donorunterstützte dreifach koordinierte Silicium(II)-Spezies isoliert und strukturell charakterisiert werden. Herausragende Beispiele hierfür sind das Chlorosilylen $\text{PhC}[\text{N}(\text{tBu})_2]\text{SiCl}_2$ ^[3] und der Dichlorosilylen-Komplex NHC-SiCl_2 **A** (Schema 1; NHC = N-heterocyclisches Carben, im Fall von **A** 1,3-Bis(2,6-

diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden).^[4] Diese donorstabilisierten Chlorosilylene stellen attraktive Bausteine für die Synthese neuer siliciumhaltiger funktioneller Gruppen dar. So führte beispielsweise der Ersatz des NHC-Liganden in **A** durch den Chelatliganden 1,8-Bis(tributylphosphazenylnaphthalin zum ersten Chlorosilyliumyliden-Komplex **B** (Schema 1).^[5] Bemerkenswerterweise bleibt das Si^{II} -Zentrum in **B** dreifach koordiniert und bevorzugt die Bildung von Ionenpaaren.

Zusätzlich zu diesen divalenten Siliciumspezies, zogen auch zweifach koordinierte Si^0 -Spezies $\text{L}:\rightarrow\text{Si}:\leftarrow\text{L}$, die sogenannten Silylone, große Aufmerksamkeit auf sich ($\text{L} = \text{NHC}$, Phosphane usw.). Diese neue Klasse von Siliciumverbindungen und ihre schweren Homologe wurden in der Arbeitsgruppe von Frenking theoretisch untersucht.^[6] Die Ergebnisse ihrer Rechnungen prognostizieren, dass Silylone im Unterschied zu den linearen Allenen eine gewinkelte Molekülstruktur einnehmen. Dieser Befund steht im Einklang mit dem VSEPR-Modell, da sich am Silicium-Zentralatom zwei freie Elektronenpaare und zwei dative Elektronenpaare der Donorliganden L : befinden. Entsprechend sollten die in der Literatur beschriebenen Trisilaallen- und Digermasilaallen-Moleküle (**C** bzw. **D**, Schema 1)^[7,8] mit E-Si-E Winkeln von 136.5° für $\text{E} = \text{Si}$ und 125.7° für $\text{E} = \text{Ge}$ besser als Silylone bzw. Germylone bezeichnet werden. In diesen Verbindungen wird das Silicium-Zentralatom jeweils von zwei Silylen- bzw. Germylen-Einheiten stabilisiert und liegt so in der formalen Oxidationsstufe Null vor. Die inspirierenden Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen sind für Experimentalchemiker ein Ansporn, andere Typen von Silylonen zu synthetisieren und ihr faszinierendes chemisches Verhalten zu studieren. Vor kurzem konnten Roesky und Mitarbeiter das Siladicarben (Silylon) **E** (Schema 1) isolieren,^[9a] das eine Si^0 -Spezies repräsentiert, die von zwei cyclischen Alkylaminocarben-Molekülen (cAACs) stabilisiert wird.

Die bahnbrechenden Arbeiten von Robinson und Mitarbeitern haben gezeigt, dass sogar NHCs als effiziente Donorliganden für die Stabilisierung von Si^0 -Spezies fungieren können. Dies beweist die erfolgreiche Entchlorierung von $\text{NHC}\rightarrow\text{SiCl}_4$ (NHC ist hier 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), die zur isolierbaren faszinierenden Disilicium(0)-Spezies $\text{NHC}\rightarrow\text{Si}=\text{Si}\leftarrow\text{NHC}$ führt.^[10] Von diesen Ergebnissen und Roeskys Siladicarben **E** inspiriert, haben wir das N-heterocyclische Carben **1** (Schema 2) zur Synthese des ersten cyclischen, Bis-NHC-stabilisierten Silylons eingesetzt. Zuvor hatten wir bereits gezeigt, dass sich das Bis(carben) **1** zur Synthese des isolierbaren cyclischen Germanadicarbens **F** eignet (Schema 1).^[11] Hier berichten wir über



Schema 1. Ausgewählte niedervalente Silicium- und Germaniumkomplexe, die durch Donor-Akzeptor-Koordination stabilisiert werden: Dichlorosilylen **A**, Chlorosilyliumyliden **B**, Silylone **C–E** und Germylon **F**. Dip = 2,6-Diisopropylphenyl.

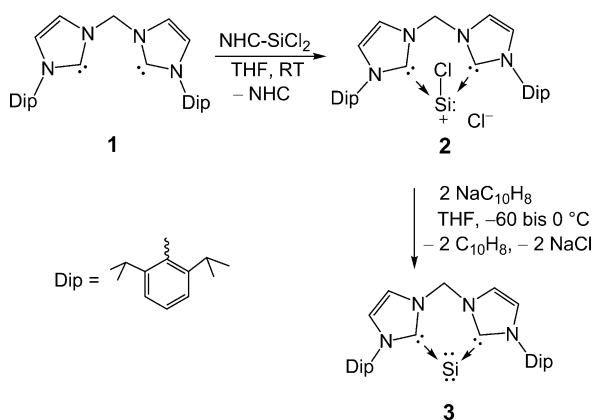
[*] Dr. Y. Xiong, Dr. S. Yao, Prof. Dr. S. Inoue, Dr. J. D. Epping, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie
Metallorganische Chemie und Anorganische Materialien
Sekt. C2, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.driess.tu-berlin.de>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DR-17/2) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Sofja-Kovalevskaja-Programm für S.I.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302537> zu finden.

einen einfachen Zugang zu der neuen Chlorosilyliumyliden-Vorstufe **2**, die zum gewünschten cyclischen Siladicarben (Silylon) **3** reduziert werden kann (Schema 2).

Analog zur Synthese von **B** und (cAAC)₂SiCl₂^[9b] (der Vorstufe zu **E**), haben wir die Reaktivität des Liganden **1** ge-



Schema 2. Synthese des cyclischen Bis-NHC-stabilisierten Silylons **3**, ausgehend vom Bis-NHC-Liganden **1** und der Chlorosilyliumyliden-Vorstufe **2**.

genüber dem NHC-SiCl₂ **A** untersucht. Das Experiment ergab, dass die Reaktion einer äquimolaren Mengen von **1** mit NHC-SiCl₂ in THF bei Raumtemperatur zur gewünschten neuen Chlorosilyliumyliden-Vorstufe **2** führt (Schema 2). Verbindung **2** ist unlöslich in THF, jedoch löslich in Acetonitril und konnte in 57 % Ausbeute isoliert werden. Ihre elektronische Struktur ähnelt der von **B**, unterscheidet sich jedoch in bemerkenswerter Weise vom tetravalenten (cAAC)₂SiCl₂-Diradikal,^[9b] das bei der Reaktion von zwei Moläquivalenten cAAC mit **A** entsteht. Wider Erwarten zeigt das Si^{II}-Atom in **2** eine drastische Hochfeldverschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei $\delta = -58.4$ ppm in CD₃CN sowie eine ähnliche Verschiebung von $\delta = -57.8$ ppm im Festkörper-CP/MAS-NMR-Spektrum. Dadurch unterscheidet sie sich klar von Verbindung **B** ($\delta = -3.30$ ppm in CD₂Cl₂)^[5] und anderen dreifach koordinierten Silicium(II)-Verbindungen [LSi(Ar)Cl (L = 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden, Ar = 2,6-Mes₂C₆H₃, $\delta = 1.34$ ppm in C₆D₆; Ar = 2,6-Trip₂C₆H₃ (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂), $\delta = 0.77$ ppm in C₆D₆,^[12] $\delta = 19.1$ ppm in C₆D₆ für **A**,^[4] und $\delta = 14.6$ ppm für PhC[N(*t*Bu)]₂SiCl in C₆D₆,^[3]]. Die berechnete ²⁹Si-chemische Verschiebung [GIAO/B3LYP/6-311(d) für (H, C, N) und 6-311G(3d) für Si] des „nackten“ Silyliumyliden-Kations von **2** bestätigt die relativ große Abschirmung des ²⁹Si-Kerns ($\delta = -66.3$ ppm) und ist in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die ²⁹Si-chemische Verschiebung von **2** fällt dabei sogar in den Bereich vierfach koordinierter Siliciumspezies ($\delta = -20$ bis -80 ppm).^[13] Die starke Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals von **2** lässt auf einen deutlich stärkeren elektronenschiebenden Effekt des bNHC-Chelatliganden **1** zum Si^{II}-Atom schließen (im Vergleich zum 1,8-Bis(tributylphosphazenylnaphthalin in **B** und den anderen oben erwähnten Liganden).

Die gelbe Verbindung **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Wie im Molekül **B** ist das Si^{II}-Atom des Silyliumylidenkations von **2** von zwei Carben-Kohlenstoffatomen des Chelatliganden **1** und einem Chloratom insgesamt dreifach koordiniert (Abbildung 1), sodass sich eine trigonal-pyramidale Geometrie ergibt (Summe der

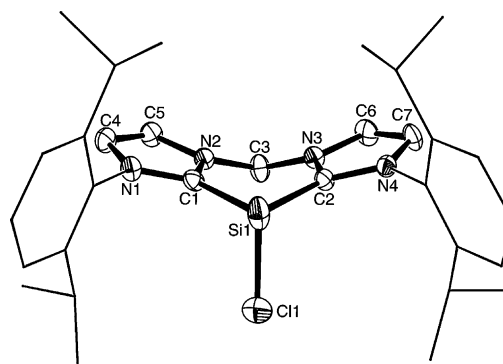


Abbildung 1. Molekülstruktur des Chlorosilyliumylidenkations in **2**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. H-Atome und ein Acetonitrilmolekül (Lösungsmittel) sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-Cl1 2.139(2), Si1-C1 1.960(4), Si1-C2 1.963(4), C1-N1 1.348(5), C1-N2 1.355(5), C2-N3 1.356(5), C2-N4 1.342(5); C1-Si1-C2 88.7(2), C1-Si1-Cl1 95.8(1), C2-Si1-Cl1 97.6(1), Si1-C1-N1 126.4(3), Si1-C1-N2 127.9(3), N1-C1-N2 105.2(3), Si1-C2-N3 127.3(3), Si1-C2-N4 127.1(3), N3-C2-N4 104.9(3).

Bindungswinkel am Si-Atom: 282.13°). Mit einem Mindestabstand von 6.424(2) Å befindet sich das Chlorid-Gegenion in großer Entfernung zum Si-Atom. Letzteres liegt durch die Chelatkoordination in einem gefalteten sechsgliedrigen C₃N₂Si-Ring mit Bootkonformation, wobei der C1-Si1-C2-Bindungswinkel 88.7(2)° beträgt. Der Diederwinkel zwischen der Ebene, die von C1, Si1, C2 aufgespannt wird, und der Ebene, die durch C1, N2, N3, C2 definiert wird, beträgt 8.1°, wohingegen der Diederwinkel zwischen der Ebene von N2, C3, N3 und der Ebene von C1, N2, N3, C2 35.8° beträgt. Die Winkelsumme um jedes Carben-Kohlenstoffatom in **2** beträgt 359.53/359.31°, was auf eine nahezu ideal trigonal-planare Koordinationsgeometrie schließen lässt. Die Si1-Cl1-Abstände von 2.139(2) Å in **2** sind etwas kleiner als diejenigen in **A** (2.158(2), 2.174(2) Å),^[4] in **B** (2.172(2) Å)^[5] und in PhC[N(*t*Bu)]₂SiCl 2.156(1).^[3] Die beiden großen Si-C-Abstände in **2** (gemittelt 1.961(4) Å, gegenüber 1.985(4) Å in **A**)^[4] liegen im normalen Bereich für C→Si-Donor-Akzeptor-Bindungen.

Abbildung 2 zeigt die Form der Grenzorbitale des Chlorosilyliumyliden-Kations von **2**. Das HOMO hat dabei hauptsächlich den Charakter eines σ -Orbitals des freien Elektronenpaares am Si^{II}-Zentrum. Verbindung **2** hat also offensichtlich sowohl einen Silylium- als auch Silylen-artigen Charakter. Das LUMO zeigt hingegen einen signifikanten π -Beitrag am Si-Atom. Auch die DFT-Rechnungen für das cyclische Chlorogermiumyliden-Analogon ergaben ein ähnliches π -artiges LUMO,^[11] was vermuten lässt, dass **2** eine ex-

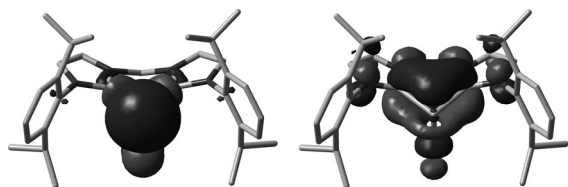


Abbildung 2. HOMO (links) und LUMO (rechts) von 2.

zellente Vorstufe für die Synthese des Silylons **3** (Schema 2) durch Entchlorierung sein sollte.

Wird eine frisch bereitete THF-Lösung von Natrium-Naphthalinid auf -60°C abgekühlt und zu einer Suspension von **2** in THF (-60°C) in einem Molverhältnis von 2:1 hinzugegeben, so färbt sich die Reaktionsmischung sofort tief rot. Die Farbänderung deutet auf eine Reduktion hin, und in der Tat konnte das gewünschte Silylon **3** aus der Reaktionsmischung in Form eines roten Pulvers in 68 % Ausbeute isoliert werden. Sowohl durch die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren als auch durch das IR-Spektrum lässt sich die Existenz von Si-H-Bindungen in **3** zweifelsfrei ausschließen (siehe die Hintergrundinformationen). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist besonders die starke Hochfeldverschiebung des zweifach koordinierten Siliciumatoms in **3** ($\delta = -83.8$ ppm in $[\text{D}_8]\text{THF}$ und $\delta = -80.1$ ppm in C_6D_6) im Vergleich zum acyclischen Siladicarben $\text{Si}(\text{cAAC})_2$ (**E**; $\delta = 66.7$ ppm in C_6D_6) augenfällig. Diese enorme Verschiebung von **3** ist jedoch im Einklang mit GIAO-Rechnungen ($\delta = -78.7$ ppm). Dies führt uns zu der Erklärung, dass die starke Abschirmung des ^{29}Si -Kerns in **3** aus der stärkeren σ -Donor- und schwächeren π -Akzeptor-Wirkung der beiden NHC-Einheiten gegenüber Silicium und dem spitzen C-Si-C-Winkel in der cyclischen Struktur resultiert. Um weitere Einblicke in die elektronischen Unterschiede zu erhalten, haben wir zusätzliche Rechnungen für die verwandten Modellverbindungen **3'** (mit einem chelatisierenden Bis-NHC), **3''** (mit zwei NHCs) und **E'** (mit zwei cAAC-Liganden) durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 1 zusammenfasst. Während der C-Si-C-Bindungswinkel des cyclischen Silylon-

Tabelle 1: Berechnete Abstände und Winkel, ^{29}Si -chemische Verschiebungen, NBO-Ladungen am Si-Atom und die erste und zweite Protonenaffinität (PA) der Modellverbindungen **3'**, **3''** und **E'**.^[a]

	3'	3''	E'
C-Si-C [$^{\circ}$]	88.2	94.7	100.0
Si-C [\AA]	1.880	1.877	1.861
$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	-69.2	-67.2	+25.5
NBO-Ladung am Si	+0.191	+0.163	+0.315
1. PA [kcal mol $^{-1}$]	273.8	283.4	268.8
2. PA [kcal mol $^{-1}$]	164.0	168.3	155.3

[a] Berechnet mit Basissatz B3LYP/6-31G(d). GIAO/B3LYP/6-311(d) [^1H , C, N]; 6-311G(3d) [^{29}Si].

Modells **3'** kleiner ist als der der acyclischen Silylone **3'** und **E'**, ist der Si-C-Abstand in **3'** etwas größer als in den acyclischen Silylonen. Die These, dass die beiden NHC-Liganden in **3'** und **3''** sehr viel stärkere σ -Donoren gegenüber Silicium darstellen als die cAAC-Liganden in **E'** wird durch die berechneten ^{29}Si -chemischen Verschiebungen und NBO-Ladungen am Siliciumatom gestützt. Mit anderen Worten handelt es sich bei den Si-Atomen in **3'** und **3''** um elektronenreichere Si^0 -Atome. Dieser Befund erklärt auch ihre größeren ersten und zweiten Protonenaffinitäten (PA) im Vergleich zu **E'** (Tabelle 1) sowie die enorme Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, die für **E** nicht beobachtet wird.

Das UV/Vis-Spektrum von **3** in Toluol zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda = 345$ ($\epsilon = 4.6 \times 10^3$), 415 ($\epsilon = 3.5 \times 10^3$) und 547 nm ($\epsilon = 7.5 \times 10^3$), die vergleichbar mit denen des analogen Germylons **F** ($\lambda = 286, 420, 564$ nm),^[11] des gewinkelten Trisilaallens **C** ($\lambda = 390, 584$)^[7] und der gewinkelten Digermasilaallene **D** ($\lambda = 272, 383, 432, 488$ und 612 nm)^[8] und **E** ($\lambda = 270, 327, 392, 570, 611$ nm)^[9] sind. TD-DFT-Rechnungen von **3** offenbaren das höchste Absorptionsmaximum bei $\lambda = 544$ nm mit einer Oszillatorstärke von $f = 0.0814$. Dieses Signal kann dem elektronischen Übergang HOMO \rightarrow LUMO zugeordnet werden.

Kristalle von **3** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ wurden aus Toluol bei -20°C erhalten (Abbildung 3). Die Analyse der Röntgenbeugungsmuster belegt, dass das Si-

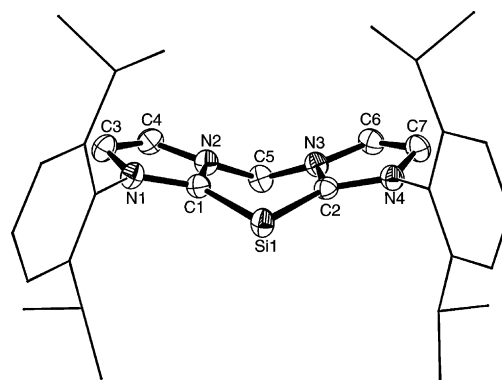


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: Si1-C1 1.864(1), Si1-C2 1.874(1), C1-N1 1.383(2), C1-N2 1.382(2), C2-N3 1.374(2), C2-N4 1.377(2); C1-Si1-C2 89.1(1), Si1-C1-N2 128.9(1), Si1-C1-N1 127.9(1), N1-C1-N2 103.1(1), Si1-C2-N3 128.4(1), Si1-C2-N4 127.8(1), N3-C2-N4 103.7(1).

Atom in **3** zweifach koordiniert ist und mit $89.1(1)^{\circ}$ einen C-Si-C-Bindungswinkel aufweist, der viel kleiner ist als diejenigen in **C** (136.5°),^[7] **D** (125.7°)^[8] und **E** (117.9°)^[9] aber vergleichbar mit denen im Germylon **F** (86.6°)^[11] und in seiner Vorstufe **2** ($88.7(2)^{\circ}$).

Der sechsgliedrige $\text{C}_3\text{N}_2\text{Si}$ -Ring ist gefaltet und liegt in der Bookkonformation vor. Der Diederwinkel zwischen der Ebene aus N2, C3 und N3 und der Ebene aus C1, C2, N3 und N2 beträgt 50° (gegenüber 46.0° in **F**^[11] und 35.8° in **2**), wobei Si1 nur leicht aus der zuletzt genannten Ebene herausragt, mit

einem Diederwinkel von 10.7° (gegenüber 13.0° in **F**,^[11] und 8.1° in **2**). Die Winkelsummen um C1 (359.96°) und C2 (359.85°) zeigen die nahezu ideale trigonal-planare Koordinationsgeometrie der beiden Carben-Kohlenstoffatome. Die Si-C-Bindungen in **3** (gemittelt 1.869 \AA) sind deutlich kürzer als die in **2** (gemittelt 1.962 \AA) und in **A** ($1.985(4) \text{ \AA}$),^[4] jedoch deutlich länger als die Si-C-Doppelbindungen in Silaethenen ($1.702\text{--}1.775 \text{ \AA}$)^[14] und sogar ein wenig länger als die im Siladicarbonen (cAAC)₂Si **E** ($1.841(2) \text{ \AA}$).^[9a] Damit liegen sie sehr nahe an den berechneten Werten für Si(NHC)₂ (1.869 \AA).^[6]

Weitere Einblicke in die elektronische Struktur von **3** liefern DFT-Rechnungen, die für das Silylon **3** mit dem Basissatz B3LYP/6-31G(d) durchgeführt wurden. Die optimierte Geometrie von **3** hat einen Singulett-Grundzustand, der mit den experimentellen Daten in Einklang ist. Die Energielücke zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem ersten angeregten Triplett-Zustand beträgt $33.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Verbindung **3** ähnelt seinem Germylon-Analogon **F** in vielerlei Hinsicht. So stellt zum Beispiel das HOMO ein Silicium- π -Orbital da, wohingegen das Orbital des freien σ -Elektronenpaares das HOMO–1 bildet (Abbildung 4). Der Anteil

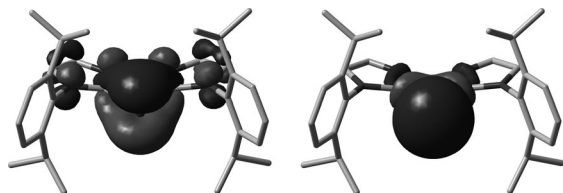


Abbildung 4. HOMO (links) und HOMO–1 (rechts) von **3**.

des π -bindenden Orbitals an den Si-C-Bindungen deutet auf eine relativ kurze Si-C-Bindung in **3** im Vergleich zur Vorstufe **2** hin. Dieser Befund wird von den berechneten Si-C-Bindungslängen (gemittelt 1.888 \AA) und den relativ großen WBI (Wiberg-Bindungsindex) Werten der Si-C-Bindungen (gemittelt 1.002) gestützt. Die elektronische Struktur von Silylonen wurde von Frenking und Mitarbeitern unter Nutzung unterschiedlicher Methoden gut beschrieben.^[6] Die hohen Werte für die erste ($281.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und zweite PA ($189.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) weisen demnach deutlich auf einen Silylon-Charakter von **3** hin. Das ist für **E** zwar ähnlich, die Werte der ersten und zweiten PA von Modellverbindungen (Tabelle 1) zeigen aber klar, dass **3** einen stärkeren Silylon-Charakter mit einem stärker nucleophilen Siliciumatom aufweist als **E**. Der Grund hierfür liegt in dem gegenüber dem π -Akzeptor-Charakter ausgeprägteren σ -Donor-Charakter der NHC-Liganden zum Siliciumatom.

Zusammenfassend konnte durch den Einsatz des neutralen zweizähligen Bis-NHC-Liganden **1** der beispiellose Bis(carben)-Chlorosilyliumyliden-Komplex **2** isoliert werden, dessen HOMO und LUMO gemäß DFT-Rechnungen hauptsächlich am Silicium(II)-Atom lokalisiert sind. Die Entchlorierung von **2** mit Natrium-Naphthalinid führte schließlich zum ersten isolierbaren cyclischen Siladicarbonen (Silylon) **3**. Dessen gewinkelte Struktur (C-Si-C-Winkel 89.1°) und der Si-C-Abstand von 1.869 \AA sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden aus DFT-Rech-

nungen erhaltenen Werten. Darüber hinaus belegen DFT-Rechnungen von Modellsilylonen mit zwei NHC-Liganden gegenüber solchen mit zwei cAAC-Liganden, dass Bis-NHC-Silylone durch die schwächere π -Akzeptor-Wirkung des NHC-Liganden eine stärkere Nucleophilie am Si⁰-Atom aufweisen. Die hohe Reaktivität von **2** und **3** gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen ist zurzeit Gegenstand von Untersuchungen.

Eingegangen am 26. März 2013

Online veröffentlicht am 31. Mai 2013

Stichwörter: Hauptgruppenchemie · Siladicarbonene · Silicium · Silylene · Silyliumylidene

- [1] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. Haaland, H. Belyakov, P. Verne, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boose, D. Blaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931; c) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722; d) M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradiess, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526; e) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lenz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628; f) M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589; g) T. Abe, R. Tanaka, S. Ishida, M. Kira, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20029.
- [2] a) B. D. Reinken, T. M. Brown, J. C. Fetting, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504; b) A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, C. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500; c) A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 568; d) M. Driess, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 525; e) R. West, *Nature* **2012**, *485*, 49; f) S. Inoue, K. Leszczyńska, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8589.
- [3] a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948; b) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659.
- [4] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683.
- [5] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10074.
- [6] a) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273; d) R. Tonner, G. Frenking, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597; e) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448; f) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593; g) N. Takagi, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1772; h) M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 956.
- [7] a) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725; b) M. Kira, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2893; c) M. Kira, T. Iwamoto, S. Ishida, H. Masuda, T. Abe, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17135.
- [8] T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 197.
- [9] a) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963; b) K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach,

- H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Diepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1801.
- [10] Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069.
- [11] Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5004.
- [12] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2866.
- [13] a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2009**, 28, 1927; b) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5545; c) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8542.
- [14] Y. V. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5.
-