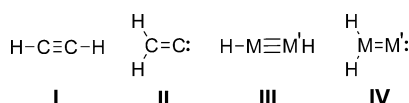


NHC-Stabilisiertes Silagermenylen: ein schweres Analogon von Vinyliden**

Anukul Jana, Volker Huch und David Scheschkewitz*

Professor Helmut Schwarz zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Acetylen (**I**) und seine Isomerisierung zu Vinyliden (**II**) sind seit langer Zeit ein intensiv untersuchter Forschungsgegenstand der theoretischen Chemie,^[1] wodurch auch rasch das Interesse an den entsprechenden schwereren Kongeneren **III** und **IV** geweckt wurde (Schema 1).^[2] Bisher



Schema 1. Strukturformeln von Acetylen (**I**), Vinyliden (**II**) sowie der schwereren Analoga **III** und **IV** (M und M' sind schwerere Gruppe-14-Elemente).

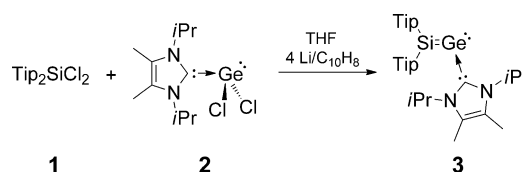
wurden weder freies Vinyliden noch die schwereren Analoga isoliert.^[3a-c] Die Stammverbindung Vinyliden (**II**) wurde in Matrixexperimenten detektiert.^[3d-f] 1966 berichteten Mills et al. von den ersten strukturell charakterisierten Übergangsmetallkomplexen von Diphenylvinyliden, die aus der Reaktion von Diphenylketen und Eisenpentacarbonyl erhalten wurden.^[4a] In der Zwischenzeit haben Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe eine gewisse Prominenz als Katalysatoren gewonnen, im Besonderen in der Alken- und Alkinmetathese.^[4b-d] Substituierte Beispiele für Disilene^[5] (**III**, M = M' = Si) und Digermine^[6] (**III**, M = M' = Ge) sind als schwerere Alkin-Analoga isoliert worden. In keinem Fall wurde allerdings die Isomerisierung zu den entsprechenden Disilenyleniden oder Digermenyleniden des Typs **IV** beobachtet. Demgegenüber sagen Rechnungen auf der heteronuklearen H₂SiGe-Potentialhyperfläche voraus, dass Silagermenyleniden (H₂Si=Ge) energetisch sowohl bezüglich Silagermin (HSi≡GeH) als auch bezüglich Germasilenyleniden (H₂Ge=Si) begünstigt ist.^[7] Die Stabilität von H₂Si=Ge gegenüber der von H₂Ge=Si wird diffuseren Orbitalen zuge-

schrieben, die ein freies Elektronenpaar leichter beherbergen können als im Fall des Siliciums.

Zur Synthese einer substituierten Version von H₂Si=Ge: wählten wir ein N-heterocyclisches Carben (NHC) als Base zur Koordination an das niedervalente Germaniumzentrum. In zahlreichen Fällen ist belegt, dass NHCs niedrig koordinierte Verbindungen stabilisieren.^[8,9] Hier berichten wir nun von einem isolierbaren NHC-stabilisiertes Silagermenylen. Als Nachweis seiner Eignung als neuartiger Synthesebaustein für den potenziellen Zugang zu verschiedensten niedervalenten Verbindungen mit Gruppe-14-Elementen demonstrieren wir die formale [2+2]-Cycloaddition an Phenylacetylen.

Die reduktive Enthalogenierung sowohl von diarylsubstituiertem Dichlorsilan Tip₂SiCl₂ (**1**; Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) als auch von NHC-stabilisiertem Germanium(II)-chlorid NHC^{Dipp}GeCl₂ (NHC^{Dipp} = C{N(Ar)CH}₂, Ar = 2,6-Diisopropylphenyl) allein ergibt das homoleptische Disilen^[10] bzw. die NHC-kordinierte Digermanium(0)-Verbindung.^[11] Wir nahmen an, dass für den Erhalt des gewünschten Kreuzkuppelungsproduktes eine stärker ausgeprägte Diskriminierung zwischen sterischen Ansprüchen der beiden Ausgangsstoffe hilfreich sein würde. Als Konsequenz wählten wir das weniger raumerfüllende NHC^{Pr₂Me₂}GeCl₂ (**2**; NHC^{Pr₂Me₂} = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)^[12] als Startmaterial neben **1**.^[13]

Tatsächlich ergibt die tropfenweise Zugabe von vier Äquivalenten frisch hergestellten Lithium/Naphthalins (Li/C₁₀H₈) zu einer Tetrahydrofuranlösung von **1** und **2** (je ein Äquivalent) bei –78 °C die Zielverbindung Silagermenylen **3** zusammen mit dem bekannten homoleptischen Disilen Tip₂Si=SiTip₂^[10] und freiem NHC^{Pr₂Me₂}.^[14] Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigte die Bildung von **3** und Tip₂Si=SiTip₂ in einem molaren Verhältnis von ungefähr 2:3 (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Aus der Reaktionslösung wurde reines **3** in 8 % Ausbeute bezüglich Tip₂SiCl₂ durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan als rote Kristalle (Schmp. 128–130 °C) auf reproduzierbare Weise isoliert (Schema 2).^[15] Das ¹H-NMR-Spektrum einer zweiten Charge Kristalle aus der Mutterlauge belegte das Vorhan-



Schema 2. Herstellung von Silagermenylen **3**.

[*] Dr. A. Jana, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/scheschkewitz/index.html>

[**] Für finanzielle Unterstützung danken wir dem EPSRC (EP/H048804/1) und der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung. NHC = N-heterocyclisches Carben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306780> zu finden.

densein von beträchtlichen Mengen an $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$ ^[10] und freiem $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ ^[14] (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen).

Das ^{29}Si -NMR-Signal des Produkts **3** bei $\delta = 158.9$ ppm ist deutlich tieffeldverschoben gegenüber dem der Disilene $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ (63.6 ppm; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[16] und $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$ (53.4 ppm)^[10] oder auch der Silagermene $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{GeMes}_2$ (80.6 ppm)^[17] und $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}=\text{GeMes}_2$ (22.4 ppm).^[18] Es ist bekannt, dass die Anisotropie der chemischen Verschiebung von Mehrfachbindungen zwischen schwereren Elementen in Gegenwart elektronisch unterschiedlicher Substituenten an Gruppe-14-Elementen ausgeprägt sein kann.^[19] Nicht unerwartet scheint das dikoordinierte Ge^{II} -Zentrum in **3** elektronenreicher zu sein als das Silylenfragment (SiTip_2), was zu einer ^{29}Si -chemischen Verschiebung führt, die näher an der von Silyl-substituierten Disilenen wie $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{Si}(i\text{Pr}_3\text{Si})_2$ ($\delta = 154.5$ ppm) liegt,^[20] jedoch gegenüber der von $\text{NHC}^{\text{Dipp}} \rightarrow \text{Si}=\text{Si} \leftarrow \text{NHC}^{\text{Dipp}}$ hochfeldverschoben ist ($\delta = 224.5$ ppm).^[21] Im ^1H -NMR-Spektrum führen die CH-Protonen der *ortho*-Isopropylgruppen von **3** bei Raumtemperatur zu verbreiterten Signalen, vermutlich wegen gehinderter Rotation um die Si-C-Bindungen. Demgegenüber sind die *para*-Isopropylgruppen der Tip-Substituenten chemisch inäquivalent (*cis/trans* in Bezug auf $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$) und ergeben zwei verschiedene Signale selbst bei 25 °C. Bei –50 °C werden individuelle Signale auch für die meisten anderen CH-Einheiten beobachtet (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Die röntgenkristallographisch ermittelte molekulare Struktur von **3** ist in Abbildung 1 dargestellt.^[22] Verbindung **3** kristallisiert aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Si-Ge-Bindungslänge beträgt 2.2521(5) Å in bei-

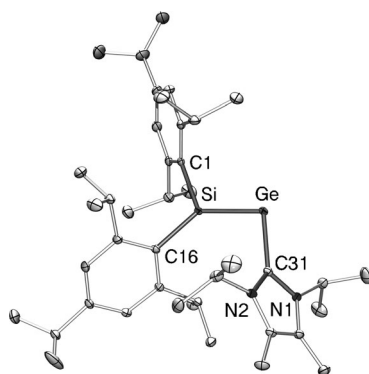
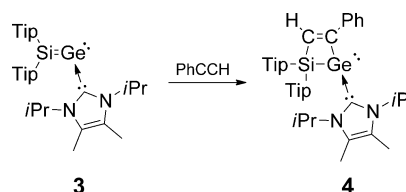


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Wasserstoffatome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Ge 2.2521(5), Ge–C31 2.0474(18), C31–N1 1.358(2); C1–Si–C16 110.44(8), C1–Si–Ge 114.97(6), C16–Si–Ge 134.50(6), C31–Ge–Si 98.90(5).

nahe präziser Übereinstimmung mit jener der H-substituierten Silagermenylen-Stammverbindung, $\text{H}_2\text{Si}=\text{Ge}$: (2.263 Å auf MP2/TZV(2df,2p)-Niveau).^[7b] Dieser Abstand ist dem arithmetischen Mittel der Bindungslängen von $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$ (2.144 Å)^[10] und $\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{-stabilisiertem Digermanium(0)}$, $\text{NHC}^{\text{Dipp}} \rightarrow \text{Ge}=\text{Ge} \leftarrow \text{NHC}^{\text{Dipp}}$ (2.3490(8) Å), sehr nahe.^[11] Das Si-Atom hat eine fast perfekt planare Koordinations-

umgebung (Summe der Bindungswinkel an Si: 359.8°). $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ koordiniert an das Germaniumzentrum auf nahezu orthogonale Weise in Bezug auf den SiGe-Bindungsvektor (C31–Ge–Si 98.90(5)°). Der Diederwinkel C1–Si–Ge–C31 beträgt –176.89°, wodurch eine effiziente π -Überlappung zwischen den Ge- und Si-Zentren ermöglicht wird. Der Ge–C31-Abstand in **3** (2.0474(18) Å) ist kleiner als derjenige von **2** (2.106(3) Å),^[12] jedoch dem entsprechenden Abstand in der Digermanium(0)-Verbindung (2.030(3) Å) ähnlich.^[11] Zusammengekommen rechtfertigen diese Strukturaspekte die Beschreibung von **3** als ein $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ -stabilisiertes Singulett-Silagermenylen. Alternativ könnte man **3** auch als formale Germanium(0)-Spezies auffassen, die durch Silylen und $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ -Koordination stabilisiert ist ($\text{Tip}_2\text{Si} \rightarrow \text{Ge}^0 \leftarrow \text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$). Über einige Carben-stabilisierte, so genannte Silylone und Germylone wurde berichtet.^[23] Das UV/Vis-Spektrum von **3** in Hexan zeigt Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 455$ nm ($\epsilon = 8820 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm ($\epsilon = 8370 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die den π - π^* - und n - π^* -Übergängen entsprechen dürften.

Durch die Gegenwart der Si-Ge-Doppelbindung hat das Silagermenylen **3** das Potenzial zu formalen [2+2]-Cycloadditionen, z. B. mit Phenylacetylen. Wie erwartet ergibt das Versetzen einer Toluol-Lösung von **3** mit einem Äquivalent Phenylacetylen bei Raumtemperatur ausschließlich ein Regioisomer des basenstabilisierten cyclischen Germylens **4** als gelbe Kristalle (Schmp. 217–219 °C) in 71 % Ausbeute an isoliertem Produkt (Schema 3).^[15] In der Reaktionsmischung



Schema 3. Formale [2+2]-Cycloaddition von **3** an Phenylacetylen.

konnten keinerlei Nebenprodukte detektiert werden, auch nicht das andere denkbare Regioisomer oder das Produkt der oxidativen Addition einer Alkynyl-C-H-Bindung an das Ge-Zentrum. Im Fall von Silicium(II)-Verbindungen ist über derartige CH-Additionen berichtet worden.^[24]

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das am meisten entschirmte Signal als Singulett bei 8.57 ppm und wird dem vinyllischen H-Atom zugeordnet. Das bezüglich **3** hochfeldverschobene ^{29}Si -NMR-Signal von **4** ($\delta = -39.1$ ppm) belegt die Abwesenheit der Si-Ge-Doppelbindung. Das UV/Vis-Spektrum von **4** zeigt eine Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 336$ nm ($\epsilon = 2524 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die gegenüber der von Silagermenylen **3** deutlich blauverschoben ist. Die Regioselektivität der Reaktion kann leicht durch einen stufenweisen dipolaren Additionsmechanismus plausibel gemacht werden, bei dem der erste Angriff am positiv polarisierten Si-Atom von **3** erfolgt. Stufenweise Reaktionspfade sind für homo- und heteronukleare schwerere Doppelbindungssysteme üblich.^[25]

Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **4** wurden aus Benzol bei Raumtemperatur erhalten. Das

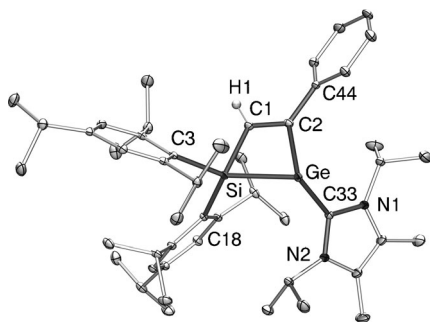


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Wasserstoffatome, außer dem vinyllischen H-Atom, nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Ge 2.4982(6), C1–C2 1.351(3), Si–C1 1.879(2), Ge–C2 2.068(2), Ge–C33 2.0948(19); Si–Ge–C2 68.96(6), Ge–Si–C1 77.45(6), Si–C1–C2 106.62(14).

$\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ -stabilisierte cyclische Gemylen kristallisiert in der triklinen $P\bar{1}$ -Raumgruppe (Abbildung 2).^[22] Die Analyse der Festkörperstruktur zeigt eine deutliche Pyramidalisierung des Ge-Zentrums (Summe der Bindungswinkel 270.25°). C1, C2, Si und Ge bilden ein beinahe perfekt planares Trapez (Summe interner Winkel 359.96). Die Bindungslänge zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom C33 und Germanium beträgt 2.0948(19) Å und ist damit größer als der entsprechende Abstand in **3** (2.0474(18) Å), aber sehr ähnlich dem in **2** gefundenen (2.106(3) Å).^[12]

Zusammenfassend haben wir mit Silagermyleniden **3** das erste Beispiel eines monomeren, basenstabilisierten Vinyliden-Analogons isoliert. Obwohl sich **3** empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit zeigt, ist es als Feststoff und in Lösung unter Argon mindestens zwei Monate ohne jede Zersetzung haltbar. Mit dem hohen Grad an Funktionalität (Doppelbindung, freies Elektronenpaar, $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ -Koordinationsstelle) hat Silagermyleniden **3** das Potenzial, als wertvoller neuer Synthesebaustein für die Chemie niedervalenter Hauptgruppenelemente zu fungieren.^[26] Als ersten Machbarkeitsbeweis haben wir die saubere Umsetzung von **3** mit Phenylacetylen zu einem viergliedrigen basenstabilisierten cyclischen Gemylen demonstriert. Der Anwendungsbereich dieses neuartigen Zugangs zu basenstabilisierten Gemylenen sowie die allgemeine Reaktivität von **3** werden gegenwärtig in unserem Laboratorium untersucht.

Experimentelles

3: $\text{Li/C}_{10}\text{H}_8$ (frisch hergestellt aus 0.215 g (30.97 mmol) Li-Granalien und 4.76 g (37.17 mmol) C_{10}H_8 in 80 mL THF) wird bei -78°C tropfenweise in ein Schlenk-Gefäß mit **1** (3.916 g, 7.74 mmol) und **2** (2.508 g, 7.74 mmol) in THF (100 mL) überführt. Die Mischung wird langsam auf 25°C erwärmt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei 65°C im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wird in *n*-Hexan (200 mL) gelöst. Die Mischung enthält das Produkt **3** und $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$ ^[10] ungefähr in einem molaren Verhältnis von 2:3 zusätzlich zu freiem $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$ (dessen Anteil wegen Signalüberlappung nicht bestimmt werden konnte).^[14] Nach Filtration wird die Lösung bei -78°C über Nacht aufbewahrt. Bisweilen bildet sich auf dieser Stufe ein öliges Niederschlag, der abgetrennt wird, bevor die Lösung auf ca. 30 mL eingeeengt wird. Nach weiteren 15 h

bei -78°C scheiden sich rote Kristalle von **3** ab (0.430 g, 8%). Schmp.: $128\text{--}130^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS, 298 K): $\delta = 7.20$ (br, 2H, Tip-*H*), 7.04 (br, 2H, Tip-*H*), 6.02 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 5.20–3.79 (br, 4H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91–2.70 (m, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (s, 6H, CH_3), 1.26 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30–0.90 ppm (br, 30H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS, 223 K): $\delta = 7.44$ (s, 1H, Tip-*H*), 7.19–7.01 (3H, Tip-*H*, verdeckt durch $[\text{D}_8]\text{Toluol}$), 6.24 (hept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.98 (hept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.56 (hept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.81 (hept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.99–3.85 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.94–2.75 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.92 (d, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (d, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (d, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58–1.28 (insgesamt 33H, CH_3 und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.76 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.71–0.63 ppm (br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS, 298 K): $\delta = 177.85$ (NCN), 154.12, 152.73, 148.99, 148.41, 144.21, 142.30 (Ar- C_{quart}), 126.08 (NCCN), 121.51, 121.24 (Ar-CH), 54.15 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 36.86, 35.25, 34.73, 34.62 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.62, 24.29, 24.19, 23.81, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.73 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 10.01 ppm (CH_3). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS, 298 K): $\delta = 158.92$ ppm. UV/Vis (Hexan): λ_{max} (ϵ): 455 (8820), 365 nm ($8370 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elementaranalyse: ber. [%] für $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{GeN}_2\text{Si}$: C 71.61, H 9.67, N 4.07; gef.: C 71.64, H 9.53, N 3.88.

4: Eine Lösung von **3** (0.136 g, 0.19 mmol in 1 mL Toluol) wird in ein NMR-Röhrchen mit Phenylacetylen (22 μL , 0.20 mmol) überführt. Nach 24 h scheidet sich ein kristalliner Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan gespült ($2 \times 1.5 \text{ mL}$) und im Vakuum getrocknet. Es werden 0.110 g (71 %) **4** als gelbe Kristalle erhalten. Schmp.: $217\text{--}219^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS, 298 K): $\delta = 8.57$ (s, 1H, vinyllisches C-*H*), 7.96 (m, 2H, *o*-Ph-*H*), 7.19 (m, 2H, *m*-Ph-*H*), 7.15 (2H, Tip-*H* verdeckt durch $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$), 7.09–7.00 (m und s insgesamt 3H, *p*-Ph-*H* & Tip-*H*), 5.03 (2H, hept, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 4.59 (br, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.96 (hept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.93–2.70 (m, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (s, 6H, CH_3), 1.44 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32–1.27 (m, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24–1.16 (br und m, insgesamt 12H, *o*- und *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 0.70–0.63 ppm (m, 12H, je sechs von *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS, 298 K): $\delta = 177.88$ (NCN), 173.50 (PhC=C), 154.87 (C=CH), 154.10, 154.03, 148.39, 148.14, 147.58, 139.71, 138.65 (Ar- C_{quart}), 125.98, 125.76 (PhCH), 125.60, (NCCN), 121.33, 121.29 (Ar-CH), 51.73 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 35.06, 34.46, 34.32, 33.45, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.72, 24.73, 24.25, 24.16, 24.12, 24.01, 23.86 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.05, 19.85 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von $\text{NHC}^{\text{Pr}_2\text{Me}_2}$), 9.86 ppm (CH_3). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS, 298 K): $\delta = -39.12$. UV/Vis (Hexan): λ_{max} (ϵ): 336 nm ($2520 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elementaranalyse: ber. [%] für $\text{C}_{49}\text{H}_{72}\text{GeN}_2\text{Si}$: C 74.51, H 9.19, N 3.55; gef.: C 73.58, H 9.01, N 3.36.

Eingegangen am 2. August 2013

Online veröffentlicht am 20. September 2013

Stichwörter: Carbenliganden · Cycloadditionen · Germanium · Silicium · Vinylidene

- [1] a) R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 79, 408–411; b) Y. Osamura, H. F. Schaefer III, S. K. Gray, W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1904–1907; c) G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 100, 484–487; d) J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1831–1832.
- [2] a) H.-Y. Liao, M.-D. Su, S.-Y. Chu, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3522–3525; b) L. Wang, J. Zhang, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, 311, 56–63; c) N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 5498–5500; d) Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, 16, 310–312.

- [3] Oligomere, basenstabilisierte Heterovinylidene: a) 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; b) J.-Y. Guo, K.-C. Lau, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1929–1931; c) W.-P. Leung, W.-K. Chiu, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9479–9486; d) Y. Osamura, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 412–415; e) R. P. Duran, V. T. Amorebieta, A. J. Colussi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3154–3155; f) D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 397–400.
- [4] a) O. S. Mills, A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 444–445; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257; c) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797–2858; d) A. M. Lozano-Vila, S. Monsaert, A. Bajek, F. Verpoort, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4865–4909.
- [5] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066–1070; b) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757; c) T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13856–13857.
- [6] a) M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863–1865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785–1787; b) Y. Sugiyama, T. Sasamori, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1023–1031.
- [7] a) P. O’Leary, J. R. Thomas, H. F. Schaefer III, B. J. Duke, B. O’Leary, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *29*, 593–604; b) A. J. Boone, D. H. Magers, J. Leszczyński, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 925–932.
- [8] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [9] a) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; b) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; c) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767; d) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4398–4407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302–4311.
- [10] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341–1344.
- [11] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.
- [12] P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139.
- [13] A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164–14165.
- [14] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [15] Siehe Experimentelles. NMR- und UV/Vis-Spektren von **3** und **4** sind in der Hintergrundinformationen abgebildet.
- [16] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [17] K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1992**, *11*, 3487–3488.
- [18] M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141–4143.
- [19] D. Auer, C. Strohmman, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, *22*, 2442–2449.
- [20] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489–1491.
- [21] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [22] Kristallstrukturbestimmungen bei $T = 132(2)$ K auf einem Bruker-SMART-APEX-CCD-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung. **3**: rote Quader aus Hexan; C₄₁H₆₆GeN₂Si, $M_r = 647.49$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.9079(9)$, $b = 30.059(3)$, $c = 13.7480(12)$ Å, $\beta = 95.311(2)^\circ$, $V = 4488.4(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.064$ g cm⁻³; Kristallabmessungen: $0.74 \times 0.50 \times 0.36$ mm³; $F(000) = 1572$, $\mu = 0.737$ mm⁻¹; $2\theta_{\text{max}} = 54.20^\circ$; 39597 Reflexe, 9894 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0364$), $R_1 = 0.0360$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.0931$, $\text{Goof} = 1.046$, max./min. Restelektronendichte: $0.802/-0.369$ e Å⁻³. **4**: gelbe Quader aus Benzol; C₄₉H₇₂GeN₂Si, $M_r = 789.77$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.0634(11)$, $b = 10.6401(10)$, $c = 22.629(2)$ Å, $\alpha = 91.596$, $\beta = 100.014(4)$, $\gamma = 107.834(4)^\circ$, $V = 2262.9(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.159$ g cm⁻³; Kristallabmessungen: $0.61 \times 0.23 \times 0.16$ mm³; $F(000) = 852$, $\mu = 0.737$ mm⁻¹; $2\theta_{\text{max}} = 54.20^\circ$; 34490 Reflexe, 9906 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0319$), $R_1 = 0.0384$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.0888$, $\text{Goof} = 1.121$, max./min. Restelektronendichte: $0.659/-0.466$ e Å⁻³. CCDC 950690 (**3**) und 950691 (**4**) 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.
- [23] 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*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967; b) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287–7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147–7150; c) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004–5007; d) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrada, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428.
- [24] S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3294–3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3250–3253.
- [25] a) K. L. Hurni, K. M. Baines, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8382–8384; b) L. C. Pavelka, K. M. Baines, *Organometallics* **2011**, *30*, 2261–2271.
- [26] P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–405.