

Durch ein N-heterocyclisches Carben koordinierte neutrale und kationische schwere Cyclopropylidenanaloga**

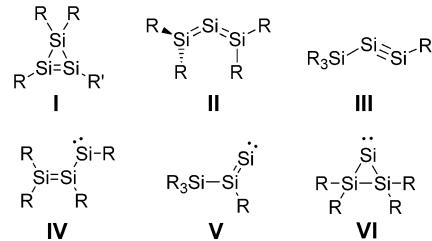
Anukul Jana, Isabell Omlor, Volker Huch, Henry S. Rzepa und David Scheschkewitz*

Professor Michael Veith zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Cyclopropyliden ist ein kurzlebiges Zwischenprodukt der Allen-Propin-Cyclopropen-Isomerisierung. Der Einbau schwerer Gruppe-14-Elemente in das Cyclopropyliden-Grundgerüst war bisher auf den formalen Austausch des Carbenkohlenstoffatoms durch ein einzelnes basenstabilisiertes Silicium(II)-Zentrum beschränkt. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von NHC-koordinierten schweren Cyclopropylidenanalogen (Si_2GeR_3X und Si_3R_3Br ; $X = Cl$, Mesityl; $R = Tip = 2,4,6-iPr_3C_6H_2$), bei denen der Dreiring ausschließlich aus Silicium und Germanium besteht. Im Falle des chlorsubstituierten Si_2Ge -Analogs wird durch eine NHC-induzierte Chloridabspaltung ein stabiles, schweres, kationisches Cycloprop-1-yl-2-ylidenanalogon erhalten.

Cyclopropene^[1] und Cyclopropeniumkationen^[2] sind Verbindungen der organischen Chemie mit Symbolcharakter. Sogar von ihren stabilen homonuklearen schweren Analoga wurde berichtet.^[3] Demgegenüber konnten die isomeren Cyclopropylidene^[4] und Cycloprop-1-yl-2-ylidenkationen, die die jeweils ein Carbenkohlenstoffatom aufweisen, bisher nicht isoliert werden, auch wenn zumindest die ersteren als kurzlebige Intermediate bekannt sind.^[5]

Auch hinsichtlich der schwereren Trisilacyclopropylidene wurden bisher nur rechnerische Studien durchgeführt.^[6] Auf der Potentialhyperfläche von Si_3H_4 wurden sechs elektronenpräzise Isomere als Minima gefunden (**I–VI**, $R = R' = H$; Schema 1). Obwohl Trisilacyclopropyliden **VI** als globales Minimum auf dem CCSD/6-311+G(2df,p)-Niveau angesehen wird,^[6b] sind nur die Persilaspezies **I**, **II** und **III**, stabilisiert

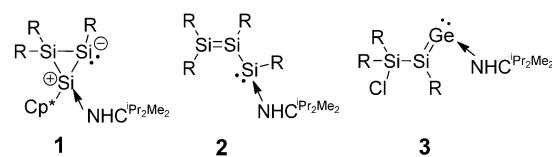


Schema 1. Isomere von Si_3R_4 .

durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, experimentell isolierbar. Die ersten Cyclotrisilene **I** wurden unabhängig voneinander durch die Gruppen von Kira ($R = SiMe_2Bu$; $R' = SiR_3$)^[3c] und Sekiguchi ($R = R' = SiMeBu_2$) veröffentlicht.^[3d] Trisiallene **II**, in denen die terminalen Si-Atome in einen fünfgliedrigen Carbocyclus eingebaut sind, fanden sich erstmals in Arbeiten von Kira et al. ($R_2 = [C(SiMe_3)_2CH_2]_2$).^[7] Die ersten Disiline, vorgestellt von den Gruppen um Sekiguchi ($SiR_3 = R' = Si(iPr)[CH(SiMe_3)_2]_2$)^[8a] und Wiberg ($SiR_3 = R' = SiMe(SiBu_3)_2$),^[8b] tragen beide Silylsubstituenten und können daher auch als stabile Derivate des Si_3H_4 -Isomers **III** betrachtet werden.

Umgekehrt waren im Fall der Isomere **IV–VI** des Silylentyps bis vor kurzem keine stabilen Derivate bekannt. Ausgehend von dem Konzept der Stabilisierung von kurzlebigen Intermediaten durch Lewis-Basenkoordination^[9] wurden in unserer Gruppe Addukte von Verbindungen der Typen **I**, **IV** und **V** mit $NHC^{Pr_2Me_2}$ ($NHC^{Pr_2Me_2} = 1,3$ -Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) isoliert, nämlich Cp^* -substituiertes ($Cp^* = C_5Me_5$) Cyclotrisilen **1**,^[10] (Disilyl)silylen **2**,^[11] und 2-Chlorosilylsilagermenyliden **3** (Schema 2).^[12]

Verbindung **3** gehört zur Klasse der Schwerelement-Vinylidenanaloga („schwere Vinylidene“), die wir als neuartige Bausteine in die Chemie der Gruppe 14 eingeführt haben.^[13] Unabhängig voneinander berichteten Robinson et al.^[14] und Baceiredo et al.^[15] von basenkoordinierten Silacycloprop-1-ylidenen, in denen nur ein schweres Gruppe-



Schema 2. NHC-koordiniertes Cyclotrisilen **1**, (Disilyl)silylen **2** und 2-Chlorosilylsilagermenyliden **3**.

[*] Dr. A. Jana,^[+] Dipl.-Chem. I. Omlor, 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>

Prof. Dr. H. S. Rzepa
Department of Chemistry, Imperial College London
London SW7 2AZ (Großbritannien)

[†] Neue Adresse: Tata Institute of Fundamental Research
Centre for Interdisciplinary Sciences
21, Brundavan Colony, Narsangi, Hyderabad-500075 (Indien)

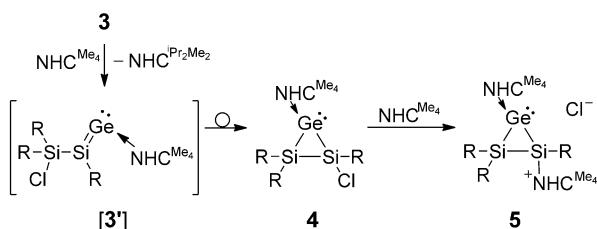
[**] Für finanzielle Unterstützung danken wir dem EPSRC (EP/H048804/1), der COST Action CM1302 (Smart Inorganic Polymers) und der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201405238> zu finden.

14-Element vorhanden ist. Wir beschreiben nun die Synthese von NHC-koordinierten Schwerelement-Cyclopropyliden-analoga der Gruppe 14 („schwere Cyclopropylidene“) und über die zufällige Entdeckung der spontanen Dissoziation eines Chloridions, die zu einem Cycloprop-2-yliden-1-ylkation führt.

Angesichts der aktuellen Diskussion über den Gebrauch von Pfeilen für die Darstellung von Donor-Akzeptor-Bindungen^[16] argumentieren wir, dass die reversible Koordination nicht nur ein Indiz, sondern vielmehr ein hinreichender Beweis für das Vorliegen eines Lewis-Säure-Base-Komplexes ist. Anders als in den Fällen von **1** und **2**, bei denen die Reversibilität NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, wurde dieses Verhalten für **3** nicht beobachtet. Wir versuchten daher diese Frage durch die Zugabe des kleineren NHC^{Me₄} zu klären, das NHC^{iPr₂Me₂} am Germaniumzentrum substituieren (und damit auf Reversibilität der Koordination jenseits des spektroskopisch Detektierbaren hinweisen würde)^[17] oder an das Siliciumzentrum der Si=Ge-Bindung koordinieren könnte.^[18] Rechnungen auf dem ω B97XD/6-311G(d,p)-Niveau (mit Dispersionskorrektur und continuum solvent field für Diethylether) ergeben $\Delta\Delta G_{298} = -2.99$ kcal mol⁻¹ für die Substitution von NHC^{iPr₂Me₂} in **3** durch NHC^{Me₄} zu **[3']**.^[19]

Tatsächlich beobachten wir bei der Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent NHC^{Me₄} einen sofortigen Farbumschlag von Rot nach Gelb (Schema 3).^[19] Das ¹H-NMR-Spektrum



Schema 3. Synthese von **4** und **5** (NHC^{Me₄}=1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden).

zeigt die Bildung von freiem NHC^{iPr₂Me₂}^[20] unter gleichzeitigem Verbrauch von NHC^{Me₄}; nach Aufarbeitung isolierten wir ein gelbes, amorphes Pulver in 78 % Ausbeute. Im ¹³C-NMR-Spektrum deutet das Tieffeldsignal bei $\delta = 170.81$ ppm auf eine Koordination von NHC^{Me₄} an das Germaniumzentrum hin.^[21] Das ²⁹Si-NMR-Spektrum des Produktes zeigt Signale bei $\delta = -18.2$ und -71.6 ppm in einem Verhältnis von 1:1. Die Bildung eines NHC^{Me₄}-stabilisierten Germanenylidens des Typs **5** wird durch die Abwesenheit des typischen Tieffeldsignals ausgeschlossen,^[12,13] was stattdessen auf die Bildung eines Dreiringes, ähnlich den NHC-koordinierten Cyclopropyldenen **4**, schließen lässt. Dementsprechend werden bei der Cyclisierung des nicht detektierten Intermediates **[3']** zu **4** auf ω B97XD/6-311G(d,p)-Niveau $\Delta\Delta G = -4.13$ kcal mol⁻¹ gewonnen.^[19] Die gelbe Farbe von **4** passt zur langwelligsten Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 436$ nm ($\varepsilon = 5370$ L mol⁻¹ cm⁻¹), die gegenüber der des Silagermenylidens **3** leicht blauverschoben ist ($\lambda_{\max} = 451$ nm).

In einer der Wiederholungsreaktionen gaben wir einen Überschuss an NHC^{Me₄} zu **3**, was den NMR-Spektren zufolge überraschenderweise zum Einbau eines zweiten Äquivalents NHC^{Me₄} führte (Schema 3).^[19] Im ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigten sich zwei Signale bei $\delta = -68.9$ und -81.9 ppm in einem Verhältnis von 1:1. Die langwelligste Absorptionsbande wurde bei $\lambda_{\max} = 435$ nm ($\varepsilon = 5020$ L mol⁻¹ cm⁻¹) beobachtet und ist derjenigen des Produkts **3** mit einem Äquivalent NHC^{Me₄} ähnlich, was auf nur geringe Strukturunterschiede aufgrund der Koordination des zweiten Äquivalents schließen lässt. Beachtenswert sind die chemischen Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum, die für beide Produkte denen der verwandten dreigliedrigen Silacylen sehr ähnlich sind.^[10,11] Rechnungen auf dem ω B97XD/6-311G(d,p)-Niveau zeigen, dass die Freisetzung des Chlorids durch das zweite Äquivalent NHC mit $\Delta\Delta G_{298} = -19.83$ kcal mol⁻¹ stark exergonisch ist.^[19]

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von **5** wurden bei Raumtemperatur aus einer warm gesättigten THF-Lösung erhalten. Die Bestimmung der Molekülstruktur bestätigt die Gegenwart eines kationischen Dreirings (Abbildung 1).^[19] In Bezug auf Si1 und Ge1 ist das Chloridion

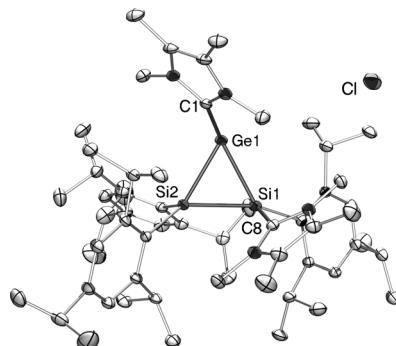
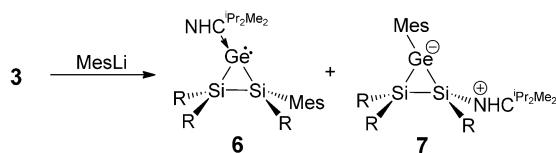


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Wasserstoffatome und THF-Moleküle nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1-C1 2.035(3), Ge1-Si1 2.4387(10), Ge1-Si2 2.4399(10), Si1-C8 1.934(4), Si1-Si2 2.4127(13).

mit Abständen von 6.342(1) und 6.387(1) Å hinreichend weit vom Ring entfernt. Die beiden NHC^{Me₄}-Moleküle koordinieren an Si1 und Ge1 in *cis*-Stellung zueinander. Der Si1-C8-Abstand ist mit 1.934(4) Å nicht nur wie erwartet kleiner als der Ge1-C1-Abstand mit 2.035(3), sondern auch nahe an einer regulären C-Si-Einfachbindung, wodurch **5** wohl treffender als Imidazoliumsalz zu beschreiben ist denn als schweres Cyclopropylideniumchlorid. Durch Einsatz zweier Äquivalente NHC^{Me₄} wurde **5** auch direkt aus **3** in 63 % Ausbeute synthetisiert.

Das Ergebnis der Reaktion von **3** mit dem neutralen Nukleophil NHC^{Me₄} veranlasste uns, auch anionische Nukleophile wie Mesityllithium (MesLi) zu berücksichtigen. Über die Addition von Organolithiumreagentien an verschiedene niedrig koordinierte schwere Verbindungen der Gruppe 14 wurde berichtet.^[22] Besonders in **3** könnte der Angriff entweder am formalen sp²-Siliciumzentrum, am Germaniumzentrum oder an der Chlorosilylgruppe auftreten.

Die NMR-spektroskopische Analyse des unbehandelten Reaktionsgemisches von **3** mit Mesyllithium in Diethylether bei Raumtemperatur lässt auf die Bildung zweier Verbindungen in einem Verhältnis von 3:1 schließen (Schema 4).^[19]



Schema 4. Synthese von **6** und **7** ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Tieffeldsignale bei $\delta = 173.47$ und 164.51 ppm, die auf je ein NHC-koordiniertes Germanium- und Siliciumzentrum hinweisen. Gleichermaßen sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Sätze mit je zwei Signalen von jeweils gleicher Intensität bei $\delta = -63.43$ und -71.91 ppm sowie $\delta = -56.08$ und -78.10 ppm zu erkennen, welche die Abwesenheit von mehrfach gebundenem Silicium zeigen und stattdessen wiederum auf einen Dreiring schließen lassen. Durch Kristallisation aus *n*-Pantan werden zunächst gelbe Kristalle von **6** als Hauptprodukt (44 %) erhalten. Die gelbe Farbe von **6** passt zur langwelligsten Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 454$ nm ($\epsilon = 6420 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Koordination von $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2}$ an das Germaniumzentrum von **6** (Abbildung 2).^[19]

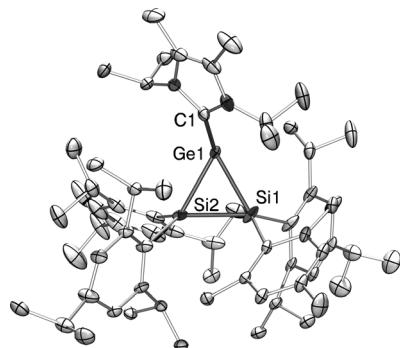


Abbildung 2. Molekülstruktur von **6** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Wasserstoffatome, Pentan und Hexanmoleküle nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1-C1 2.043(3), Ge1-Si2 2.4319(9), Ge1-Si1 2.4320(10), Si1-Si2 2.4448(15).

Die konzentrierte Mutterlauge wurde eine Woche bei -20°C aufbewahrt, was wenige orangefarbene Kristalle zusammen mit gelben Kristallen von **6** ergab. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der orangefarbenen Kristalle belegt die Bildung des Regioisomers **7**, in dem das $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2}$ an das Silicium- anstelle des Germaniumatoms koordiniert ist (Abbildung 3).^[19] Verbindung **7** kann als koordiniertes Cyclosilagermen betrachtet werden^[23] und ist demnach eine schwierere Version des $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2}$ -koordinierten Cyclotrisilens **1**.^[10] Bisher waren wir nicht imstande, eine reine Probe von **7** zu erhalten, aber die anhand von Mischungen erhaltenen NMR-Daten von **6** und **7** passen zu der

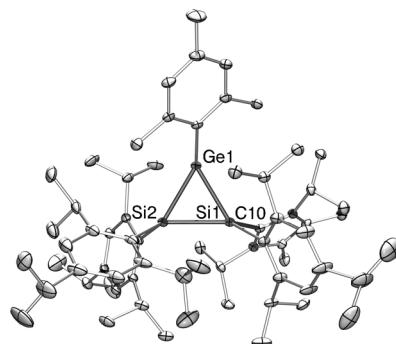
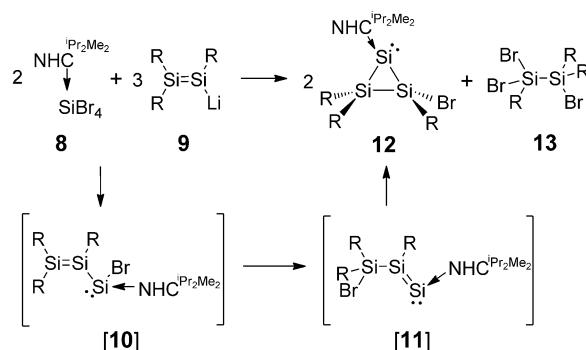


Abbildung 3. Molekülstruktur von **7** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Wasserstoffatome und halbe Pentanmoleküle nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1-Si1 2.4250(11), Ge1-Si2 2.4261(11), Si1-C10 1.979(4), Si1-Si2 2.4372(15).

im Festkörper bestimmten Struktur. Basierend auf der Beobachtung, dass die Regioisomere **6** und **7** nicht ineinander umgewandelt werden können, folgern wir, dass der ursprüngliche Angriff von MesLi entscheidend für das Endprodukt der Reaktion ist.

Nach der Synthese der Si_2Ge -Cyclopropylidene (**4**, **6**) und des Si_2Ge -Cycloprop-1-yl-2-ylidenkations (**5**) konzentrierten wir uns auf die Synthese des Si_3 -Grundgerüstes. Deshalb war Disilnid **9**^[24] unsere erste Wahl als Vorstufe, da es für seine vielseitige Reaktivität gegenüber Halogensilanen bekannt ist.^[25] Wir erwarteten, dass die Reduktion am Si^{IV} -Zentrum ein erstes Substitutionsprodukt **[10]** geben würde, das in Analogie zum Si_2Ge -System über **[11]** zu **12** isomerisieren könnte. Jeder Schritt dieser Reaktion wurde durch Rechnungen auf dem $\omega\text{B97XD}/6-311\text{G}(\text{d},\text{p})$ -Niveau als exergonisch charakterisiert ($\text{[10]} \rightarrow \text{[11]}: \Delta\Delta G_{298} = -5.84 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\text{[11]} \rightarrow \text{[12]}: \Delta\Delta G_{298} = -4.00 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[19] Überraschenderweise erhielten wir bei einer 1:1-Reaktion des $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2}$ -Siliciumtetrabromid-Adduktes **8** mit Disilnid **9** direkt eine kleine Menge des kristallinen Produkts **12** zusammen mit 1,1,2-Tribromdisilan **13**^[26] und anderen nicht identifizierten Nebenprodukten, was dafür spricht, dass **9** sowohl als Nukleophil als auch als Reduktionsmittel fungiert.^[25a] Die Wiederholung der Reaktion im richtigen stöchiometrischen Verhältnis von 2:3 ergab Si_3 -Cyclopropyliden **12** in 62 % Ausbeute zusammen mit Disilan **13** (55 %)^[26] als einzigem Nebenprodukt (Schema 5). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **12** zeigt drei Signale gleicher Intensität bei $\delta = -32.7$, -65.7 und



Schema 5. Synthese von **12** und **13**.

–110.5 ppm. Das am stärksten hochfeldverschobene Signal wird dem $\text{NHC}^{\text{t-Pr}_2\text{Me}_2}$ -koordinierten niedervalenten Silicium anhand eines 2D- ^{29}Si - ^1H -Spektrums zugeordnet und ist gut vergleichbar mit dem des N-donorstabilisierten Silacycloprop-1-ylidens ($\delta = -87.5$ ppm).^[15] Im UV/Vis-Spektrum zeigt **12** die langwelligste Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 466$ nm ($\epsilon = 7200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **12** (Abbildung 4)^[19] wurden aus einer gesättigten Benzol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Festkörperstruktur bestätigt die Koordination von $\text{NHC}^{\text{t-Pr}_2\text{Me}_2}$ an das niedervalente Silicium in einem Dreiring. Die Bindungslänge zwischen dem Carbenkohlenstoffatom (C46) und Silicium (Si3) beträgt 1.938(3) Å und ist derjenigen in **6** (Si1-C8 1.934(4) Å) und **8** (Si1-C10 1.979(4) Å) ähnlich. Das $\text{NHC}^{\text{t-Pr}_2\text{Me}_2}$ -koordinierte Siliciumzentrum zeigt eine trigonal-pyramidalen Geometrie.

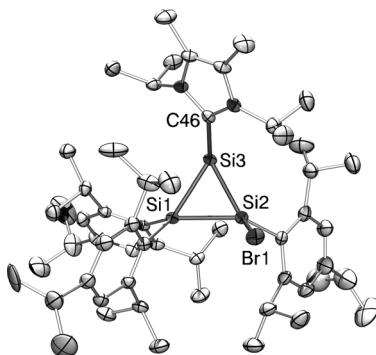


Abbildung 4. Molekülstruktur von **12** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Wasserstoffatome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si3-C46 1.938(3), Si1-Si2 2.3581(12), Si1-Si3 2.3746(12), Si3-Si2 2.2950(12), Br1-Si2 2.3005(10).

Zusammenfassend haben wir durch Verringerung der Größe der koordinierten N-heterocyclischen Carbene schwere Vinylidene in isolierbare schwere Gruppe-14-Cyclopropylidene umgewandelt, die sogar verbleibende Halogenfunktionalitäten tolerieren. In einem Fall wird die Abspaltung eines Halogenids durch ein zweites Äquivalent NHC ausgelöst und liefert ein schweres NHC-koordiniertes Cycloprop-1-yl-2-ylidenkation. Im Falle der homonuklearen Si_3 -Spezies führen sogar die größeren NHCs direkt zum Isomer des Cyclopropylidentyps.

Eingegangen am 13. Mai 2014
Online veröffentlicht am 24. Juli 2014

Stichwörter: Germanium · Kationen · Kleine Ringe · Niedervalente Verbindungen · Silicium

- [1] a) M. Rubin, M. Rubina, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117–3179; b) W. R. Dolbier, Jr., M. A. Battiste, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1071–1098.
 [2] a) A. de Meijere, D. Faber, M. Noltemeyer, R. Boese, T. Haumann, T. Müller, M. Bendikov, E. Matzner, Y. Apeloig, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8564–8568; b) K. Komatsu, T. Kitagawa, *Chem.*

Rev. **2003**, *103*, 1371–1427; c) I. Fernández, M. Duvall, J. I.-C. Wu, P. v. R. Schleyer, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2215–2224.

- [3] Germanium: a) A. Sekiguchi, H. Yamazaki, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8025–8026; b) A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, *275*, 60–61; Silicon: c) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886–887; d) M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331–2333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194–2196; e) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1429–1447; f) M. Ichinohe, M. Igarashi, K. Sanuki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9978–9979; g) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419; Zinn: h) N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211–1218.
 [4] Die zugehörigen Cyclopropenylidene wurden als stabile Aminosubstituierte Derivate isoliert: a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722–724; b) V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6804–6807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6652–6655.
 [5] a) W. von E. Doering, P. M. LaFlamme, *Tetrahedron* **1958**, *2*, 75–79; b) A. Rauk, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3780–3786; c) P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *78*, 397–416; d) M. S. Baird, C. M. Dale, J. R. Al Dulayymi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1373–1374; e) H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16147–16154; f) A. de Meijere, D. Faber, U. Heinecke, R. Walsh, T. Müller, Y. Apeloig, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 663–680; g) L. K. Sydnes, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1133–1150.
 [6] a) M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10544–10545; b) M. Kosa, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 956–964; c) B. Pintér, A. Olasz, K. Petrov, T. Veszprémi, *Organometallics* **2007**, *26*, 3677–3683.
 [7] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727.
 [8] a) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757; b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823–1828.
 [9] a) D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337; c) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. 2013*, *125*, 4398–4407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302–4311; d) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444–456; e) C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
 [10] K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stamm, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788.
 [11] M. J. Cowley, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschke, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 876–879.
 [12] A. Jana, M. Majumder, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschke, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5175–5181.
 [13] A. Jana, V. Huch, D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12401–12404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12179–12182.
 [14] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8874–8876.
 [15] R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. S. Merceron, J.-M. Sotropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7270–7273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7158–7161.
 [16] a) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374; b) G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152–6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.

- [17] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7112–7116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6974–6978.
- [18] T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061–14063.
- [19] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. Rechnerische Details und interaktive 3D-Modelle siehe Interactivity Box, DOI: 10.6084/m9.figshare.1016980, und die weiteren digitalen Quellenverweise darin. CCDC 977842 (**5**), 967887 (**6**), 967888 (**7**), 967889 (**12**) und 967890 (**13**) 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] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [21] A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872.
- [22] a) M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3088–3090; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 84–85.
- [23] V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034–9035.
- [24] a) M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504; b) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025–3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967.
- [25] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014–3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954–2956; b) K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114–4121; c) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566.
- [26] Siehe Hintergrundinformationen für die Festkörperstruktur von **13**.