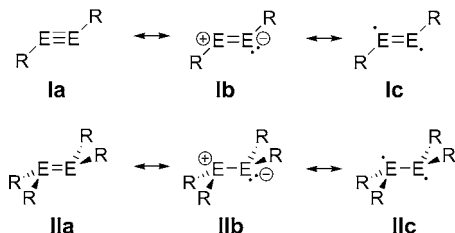


Reversible Basenkoordination an ein Disilen**

Kinga Leszczyńska, Kai Abersfelder, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer, Michael J. Cowley, Peter Jutzi* und David Scheschkewitz*

Prof. Theophil Eicher zum 80. Geburtstag gewidmet

Alken- und Alkinanaloga schwererer Elemente der Gruppe 14 ziehen ein bemerkenswertes Interesse auf sich. Möglich wurde die Isolierung solcher Spezies durch das sorgfältige Design raumerfüllender Substituenten, die kinetische – und zu einem gewissen Grad thermodynamische – Stabilisierung bieten. Die deutlichen Unterschiede in der Struktur, Bindung und Reaktivität solcher Verbindungen verglichen mit den kohlenstoffbasierten Spezies regten zahlreiche experimentelle und theoretische Studien an.^[1–4] Generell sind die geringere Elektronegativität schwerer Elemente und die größere räumliche Ausdehnung ihrer Valenzelektronenschalen für viele dieser Unterschiede verantwortlich.^[5] Eine von mehreren Erklärungen für die Struktur und Reaktivität solcher doppelt und dreifach gebundener Spezies basiert auf zwitterionischen (**Ib** und **IIb** in Schema 1) und diradikalischen Beiträgen (**Ic** und **IIc** in Schema 1) zu den Strukturen im Grundzustand, welche sowohl die Schwäche als auch die *trans*-bent-Struktur von Mehrfachbindungen schwererer Elemente widerspiegeln. Solche Beiträge sind

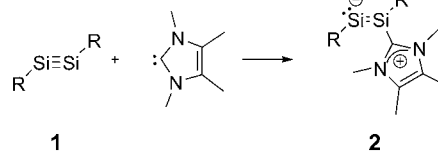


Schema 1. Zwitterionische und diradikalische Beiträge zu $RE=ER$ und $R_2E=ER_2$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$; R = raumerfüllender Substituent).

markant in Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis, jedoch weniger stark ausgeprägt in der Chemie des Siliciums.^[1–4]

Andererseits sind heteronukleare Silicium-Mehrfachbindungen, besonders solche, die Chalkogene enthalten, durch die Elektronegativitätsdifferenz von Natur aus polar. Der starke ylidische Beitrag zur Grundzustandsstruktur wird ersichtlich durch die leichte Koordination einer Base an das positiv polarisierte Siliciumatom.^[6] In ähnlicher Weise werden Silylene, als formale Hauptbestandteile der $Si=Si$ Bindung, durch ihr freies p-Orbital leicht durch eine Vielzahl an Basen koordiniert.^[7]

Demgegenüber wurde vom ersten experimentellen Beispiel, das den Einfluss polarer Beiträge (**Ib** in Schema 1) in Spezies mit einer homonuklearen Si-Si-Dreifachbindung zeigt, erst kürzlich berichtet.^[8] Die Reaktion des Disilins **1** mit dem N-heterocyclischen Carben (NHC) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden lieferte irreversibel den entsprechenden polaren Disilin-NHC-Komplex **2** mit *trans*-Geometrie des verbleibenden $Si=Si$ -Rests und einem freien Elektronenpaar am zweifach koordinierten Siliciumatom (Schema 2).



Schema 2. $R = SiPr[CH(SiMe_3)_2]_2$.

Trotz der Fülle an vollständig charakterisierten Disilenen^[9] wurde bisher kein Disilen-NHC-Adduct in Analogie zu **2** beschrieben. Hier berichten wir über die reversible Bildung und Isolierung eines Lewis-Säure-Base-Addukts zwischen einem Disilen und einem NHC und zeigen somit experimentell den Einfluss von polaren Beiträgen zur elektronischen Struktur von Si-Si-Doppelbindungen (**IIb** in Schema 1). Die Reaktion von Cyclotrisilen **3** mit 1,3-Di(isopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden führt zur Bildung des Cyclotrisilen-NHC-Komplexes **4** durch nukleophilen Angriff des Carben-Kohlenstoffatoms an das Cp^* -substituierte Siliciumatom der $Si=Si$ -Doppelbindung. (Schema 3).

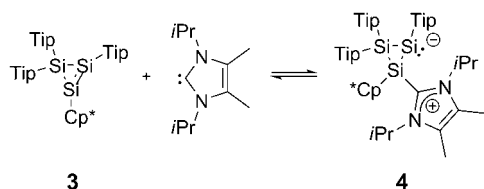
Bisher wurden nur Cyclotrisilene mit Silylgruppen, d. h. $Cyclo-Si_3(SiR_3)_4$, durch die Gruppen von Kira und Sekiguchi veröffentlicht.^[10–12] Für die Herstellung von **3**,^[13] dem ersten Cyclotrisilen mit kohlenstoffbasierten Substituenten ($Cp^* =$

[*] Dr. K. Leszczyńska, Dr. A. Mix, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer, Prof. Dr. P. Jutzi
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
33613 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de

Dipl.-Chem. K. Abersfelder, Dr. M. J. Cowley,
Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Professur für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes, 66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

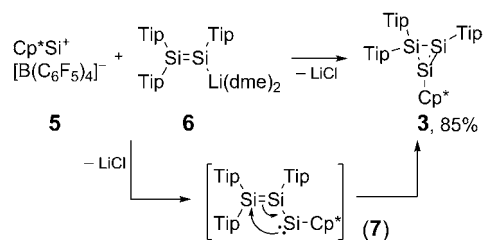
[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (EP/H048804/1), der Alfred Krupp-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Europäischen Kommission (Marie Curie-Stipendium für M.J.C.) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202277> zu finden.



Schema 3. Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂.

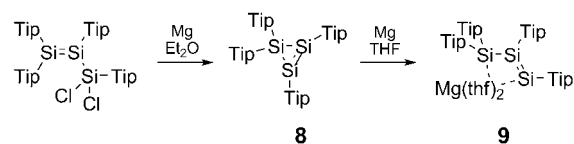
C₃Me₅; Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂), entwickelten wir eine neue Synthesestrategie. Die Reaktion von Silicium(II)-tetraakis(pentafluorophenyl)borat **5**^[14] mit Lithiumdisilenid **6**^[15] in DME bei –65 °C resultiert in einer sichtbaren Salzeliminierung, welche **3** in einem Gemisch zu 85 % liefert (Schema 4).



Schema 4. DME = 1,2-Dimethoxyethan.

Die Bildung von **3** kann leicht durch einen intramolekularen Angriff des Si^{II}-Zentrums der kurzlebigen Silylenspezies **7** am β-Siliciumatom der Doppelbindung erklärt werden. Diesem Schritt schließt sich die cyclische Umlagerung der Elektronen im Si₃-Fragment und die Änderung des Koordinationsmodus des Cp*-Systems an. In geringem Ausmaß wurden als Nebenprodukte das Tetrasilabutadien Si₄Tip₆,^[16] Decamethylsilicocen^[17] und elementares Silicium nachgewiesen. Anscheinend erzeugen konkurrierende Elektronentransferprozesse radikalische Fragmente, die anschließend homokupeln. Die letzten zwei Produkte würden somit durch Disproportionierung des kurzlebigen Cp*₂Si₂ produziert.^[18] Si₄Tip₆ und Cp*₂Si₂ wurden zum größten Teil durch Kristallisation aus einer Hexanlösung abgetrennt. Das Cyclotrisilen wurde schließlich als orange-braunes Öl erhalten, das noch gewisse Verunreinigungen enthält (siehe Hintergrundinformationen). Verbindung **3** wurde durch ²⁹Si-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert und zum NHC-Komplex **4** derivatisiert.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Synthesestrategie zu bestätigen und die strukturelle Zuordnung in Cyclotrisilen **3** durch Vergleich zu untermauern, haben wir zusätzlich das erste vollständig arylsubstituierte Cyclotrisilen **8** hergestellt. Mit Blick auf die erfolgreiche Synthese von **3** folgerten wir, dass **8** als ein Intermediat in der bereits beschriebenen Synthese des Magnesiumsalzes eines Trisilendiids **9** auftreten könnte.^[19] In der Tat hält der Einsatz von Et₂O als Lösungsmittel anstelle von THF während der Reduktion der Dichlorosilyldisilenvorstufe mit Magnesiumpulver die Reaktion auf der Stufe des neutralen **8** an (Schema 5). Cyclotrisilen **8** wurde in Form von orangefarbenen Kristallen



Schema 5. THF = Tetrahydrofuran.

aus einer konzentrierten Pentanlösung in 51 % Ausbeute (Schmp. 150–151 °C) isoliert und durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Molekülstruktur von **8** basierend auf Röntgenstrukturanalyse bestätigte den Aufbau des Cyclotrisilens (Abbildung 1, Tabelle 1).^[13] Eine offensichtliche Fehlordnung im

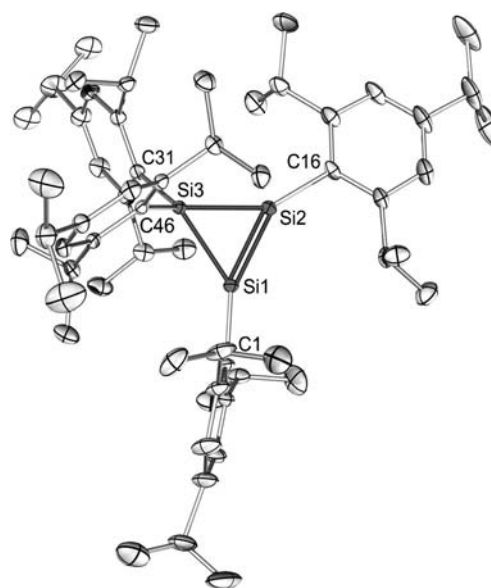


Abbildung 1. Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen.^[13]

Tabelle 1: Vergleich von Strukturparameter von **4** und **8** (experimentelle Daten) und von **3 Dip** und **4 Dip** (B3LYP/6-31G(d)).^[20]

	3 Dip	8	4	4 Dip
Si1–Si2 [Å]	2.1336	2.118(1)	2.2700(5)	2.2839
Si1–Si3 [Å]	2.3370	2.289(1)	2.4332(5)	2.4882
Si2–Si3 [Å]	2.3539	2.289(1)	2.3389(5)	2.3504
Si1–C _α /i _{ps} [Å]	1.9619	1.880(3)	1.992(1)	2.0425
Si1–C _β	2.7264/ 2.7792	n/a	2.857(1)/ 2.906(1)	2.9224/ 2.9804
C–Si1–Si2–C [°]	–12.37	9.07	–86.54(7)	–83.97
Σ Winkel Si1 [°]	358.91	359.46	317.0	314.5
Σ Winkel Si2 [°]	360.00	359.98	340.2	345.4

zentralen Si₃-Ring des Moleküls wurde aufgrund der relativ niedrigen Restelektronendichte ignoriert. Trotz der daraus resultierenden nicht-idealen Verfeinerung erlaubt die durchaus akzeptable Genauigkeit des Modells eine verhaltene Diskussion der Bindungsparameter. Mit 2.1182(12) Å ist die Si1=Si2-Bindung am kurzen Ende der Si-Si-Doppelbindung

gen. Die Abweichung der Tip-Substituenten von der Si₃-Ebene ist gering, wie die Winkelsummen von Si1 (359.45°) und Si2 (359.98°) veranschaulichen.

Verglichen mit den silylsubstituierten Cyclotrisilenen^[10–12] werden die ²⁹Si-NMR-Signale der ungesättigten Siliciumatome von **3** und **8** bei deutlich höherem Feld beobachtet (Tabelle 2), was mit den allgemeinen Beobachtungen für offen-

Tabelle 2: Vergleich der NMR-Daten von **3** ([D₁₀]-DME, 298 K, Ar = Tip), **8** ([D₆]Benzol, 293 K, Ar = Tip) und **4** ([D₈]Toluol, 298 K, Ar = Tip) mit den berechneten Daten für **3 Dip** (Ar = Dip = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃; B3LYP/6-311 + G-(2df) für Si; 6-31G(d) für C,H).^[20]

$\delta^{29}\text{Si}/^{13}\text{C}$	3	3 Dip	4	8
SiAr ₂	–15.3	3.3	–85.9	–23.2
SiAr	37.1	51.8	–61.5	42.5
SiCp* oder SiAr	57.7	92.6	–85.6	42.5
NCN	–	–	161.4	–

kettige Disilene übereinstimmt.^[9] Im Unterschied zu den meisten unsymmetrisch substituierten Si-Si-Doppelbindungen^[21,22] wird die Tieffeldverschiebung von **3** allerdings für das Siliciumatom mit dem weniger elektronegativen Substituenten (Cp*) beobachtet. Aus den NMR-Spektren von **3** wurde gefolgert, dass der Cp*-Substituent schnelle Austauschprozesse bei Raumtemperatur eingeht. Solche sigmatropen Umlagerungen von Cyclopentadienylsilanen wurden zuvor detailliert untersucht.^[23]

Mit der Absicht, den Einfluss des Cp*-Liganden an der Si-Si-Doppelbindung in Abwesenheit einer experimentellen Festkörperstruktur zu klären, wurden Rechnungen am Modellsystem **3 Dip** (Dip = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ anstatt Tip) auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt (Abbildung 2, Tabelle 2).^[20] Die Trends in den ²⁹Si-NMR-Verschiebungen von **3**

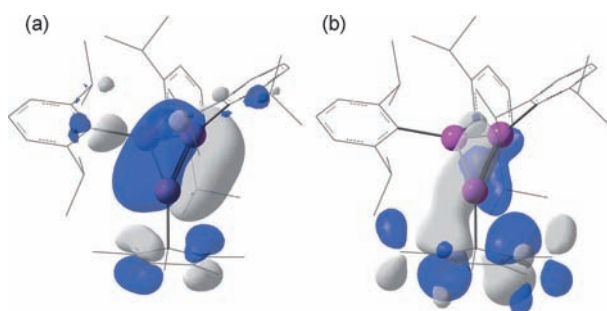
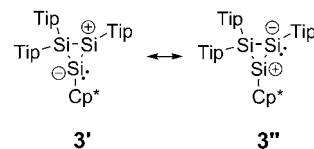


Abbildung 2. Molekülorbitale a) des HOMO und b) des HOMO–1 von **3 Dip** mit einem Isowert von 0.03.^[20]

sind in den berechneten Daten für **3 Dip** (B3LYP/6-311 + G-(2df) für Si; 6-31G(d) für C,H) gut wiedergegeben, was für eine Gültigkeit des Modells spricht. Ähnlich zu **8** und den persilylsubstituierten Cyclotrisilenen^[10–12] ist die Si1=Si2-Bindung (2.1336 Å) in der vollständig optimierten Struktur von **3 Dip** relativ kurz. Die Summen der Bindungswinkel am jeweiligen Siliciumatom deuten eine leichte Pyramidalisierung des Cp*-substituierten Si1 (358.91) an, während die

Koordinationsumgebung von Si2 mit der Dip-Gruppe perfekt planar ist (360.00°). Unsymmetrische Substitutionsmuster in offenkettigen Disilenen führen im Allgemeinen zu einer ausgeprägteren Pyramidalisierung des Siliciumatoms mit den elektropositiveren Substituenten und somit zu einer negativen Partialladung auf diesem Atom (Resonanzstruktur **3'** in Schema 6).^[22] Im Falle von **3** und **3 Dip** hingegen deuten die



Schema 6.

Mullikan-Atomladungen (Si1 +0.227; Si2 –0.012) trotz des leicht pyramidalen Si1, aber in Übereinstimmung mit den ²⁹Si-NMR-Daten auf eine umgekehrte Polarisierung der Si-Si-Doppelbindung entsprechend der Resonanzstruktur **3'** hin.

Die genauere Analyse der Abstände zwischen den Cp*-Kohlenstoffatomen und Si1 in **3 Dip** verrät schwache Kontakte zu den β-Kohlenstoffatomen von 2.7264 und 2.7792 Å. In der Tat ergeben sich die räumlichen Strukturen des HOMO (Abbildung 2a) und des HOMO–1 (Abbildung 2b) formal aus der antibindenden und bindenden Linearkombination des Si=Si- π -Orbitals mit einem π -Orbital des Cp*-Liganden. Die sich ergebende schwache π -Donation entspricht in etwa einer η^3 -Koordination und stabilisiert offenbar eine positive Partialladung an Si1.

Um die Polarisierung der Si=Si-Bindung weiter experimentell zu untersuchen, behandelten wir **3** mit einem N-heterocyclischen Carben als starkem σ -Donor. Zugabe einer Hexanlösung des NHC 1,3-Di(isopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden zu einer Hexanlösung von **3** bei –20 °C resultierte in einem augenblicklichen Farbumschlag nach Tieftrot verursacht durch die Bildung des 1:1-Adduktes **4** (Schema 3), das in Form roter Kristalle in 48 % Ausbeute isoliert und durch Elementaranalyse, Kristallstrukturanalyse und Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde (siehe Hintergrundinformationen).

Die Molekülstruktur von **4** im Festkörper wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt (Abbildung 3, Tabelle 1)^[13] und lässt eine NHC-Koordination durch das Carben-Kohlenstoffatom an die Si=Si-Bindung von **3** erkennen. Die Koordinationstelle ist das Cp*-substituierte Siliciumatom, was mit der oben diskutierten umgekehrten Polarität übereinstimmt. Der NHC-Ligand und der Tip-Substituent befinden sich auf derselben Seite der Si₃-Ringebe. Die neu gebildete Donor-Akzeptor-Bindung scheint allerdings relativ schwach zu sein: die Si-C(NHC)-Bindung (1.9843(14) Å) ist merklich länger als die entsprechende Bindung in Addukt **2** (1.9221(16) Å)^[8] und in der formalen Si(0)-Verbindung NHC-Si=Si-NHC (1.9271(15) Å).^[24] Die Si1-Si2-Bindung (2.2700(5) Å) ist erwartungsgemäß länger als die Si=Si-Bindung in **3** (ber. 2.1336 Å), bleibt aber kürzer als Si-Si-Bindungen in Tip-substituierten Cyclotrisilenen.^[25] Die Koordination des Carbens führt zu einer starken Pyramidali-

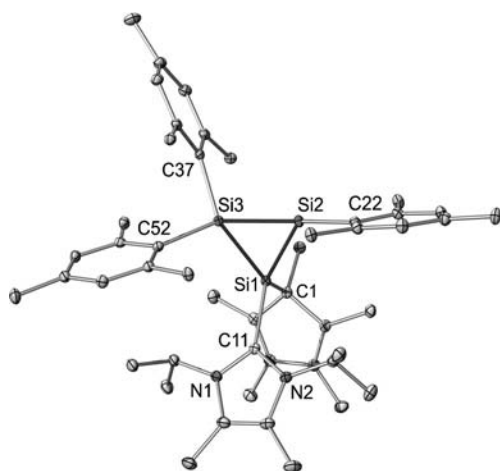


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Methylgruppen der Tip-Substituenten sind der Übersicht halber weggelassen.^[13]

sierung beider Siliciumatome, Si1 und Si2, was durch die Winkelsummen (bei Vernachlässigung der Si-C-Bindung zwischen dem Cyclotrisilen und dem NHC) von 317° an Si1 und 340° an Si2 verdeutlicht wird. Folglich erlangt das Elektronenpaar an Si2 einen stark nichtbindenden Charakter. Zusätzlich ist die schwache η^3 -ähnliche Wechselwirkung des Cp*-Liganden mit dem anhängenden Siliciumatom nach der NHC-Koordination aufgehoben, was der vergrößerte Abstand zwischen dem Silicium und den β -Kohlenstoffatomen des Cp* verdeutlicht. Für einen angemessenen Vergleich mit **3Dip** wurde die Struktur von **4Dip** vollständig optimiert und zeigte eine Verlängerung der betreffenden Abstände um ungefähr 0.2 Å (Tabelle 1).^[20]

Die Koordination des NHC an das Cyclotrisilen **3** hat eine Hochfeldverschiebung aller ^{29}Si -Signale von **4** zur Folge, welche zweifelsfrei mithilfe von $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -2D-NMR-Spektren zugeordnet wurden (Tabelle 2). Die ^{13}C -Verschiebung des Carbenzentrums von **4** bei $\delta = 161.4$ ppm ist um $\Delta\delta = 44.5$ ppm verschoben im Vergleich zum freien NHC ($\delta^{13}\text{C} = 205.7$ ppm^[26]). Eine ähnliche ^{13}C -Hochfeldverschiebung wurde von Sekiguchi et al. für das koordinierte NHC in **2** beobachtet.^[8] Anders als im Falle von **2** ist die Komplexbildung allerdings reversibel: Wie VT-NMR-Untersuchungen zeigen, dissoziiert **4** in Lösung (Schema 3). Während bei Raumtemperatur **3** und **4** somit in vergleichbaren Konzentrationen koexistieren, werden bei 223 K nur die Signale für das Addukt **4** beobachtet. Die Enthalpie für den Dissoziationsprozess bei 298 K wird auf $\Delta G \approx 9$ kJ mol $^{-1}$ geschätzt (siehe Hintergrundinformationen).

Reversibilität von einzelnen Reaktionsschritten ist eine Voraussetzung für die experimentelle Realisierung katalytischer Abläufe, z.B. in der Aktivierung kleiner Moleküle. Schwere Hauptgruppensysteme genießen verstärkt Interesse als potentieller Ersatz für Übergangsmetallsysteme.^[3] Hier haben wir gezeigt, dass eine starke Base, nämlich ein N-heterocyclisches Carben, reversibel an die Si-Si-Bindung eines Cyclotrisilens koordiniert. Wir untersuchen in diesem Zusammenhang derzeit, wie die Bildung solcher Donor-Ak-

zeptor-Komplexe die Reaktivität von Cyclotrisilenen – und ganz allgemein von Disilenen – beeinflusst.

Eingegangen am 22. März 2012

Online veröffentlicht am 25. Mai 2012

Stichwörter: Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen · Kleine Ringe · Mehrfachbindungen · Reversibilität · Silicium

- [1] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [2] P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 627–637.
- [3] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [4] Z. Glasovac, I. Antol, M. Vazdar, D. Margetić, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *124*, 421–430.
- [5] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.
- [6] Aktuelle Beispiele: a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563; b) Y. Xiong, S. Yao, R. Müller, M. Kaupp, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6912–6913; c) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Ditttrich, S. Klein, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17552–17555.
- [7] Aktuelle Übersichten: a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; b) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767.
- [8] T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14061–14063.
- [9] Aktuelle Übersichten: a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, Chichester, **2010**; b) D. Scheschke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2476–2485; c) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73–148; d) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 2822–2834; e) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1429–1448; f) R. West, *Polyhedron* **2002**, *21*, 467–472; g) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39–52.
- [10] a) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886–887; b) T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2003**, *22*, 2342–2344.
- [11] M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331–2333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194–2196.
- [12] M. Ichinohe, M. Igarashi, K. Sanuki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9978–9979.
- [13] Experimentelle und kristallographische Details sind in den Hintergrundinformationen abgelegt. CCDC 869292 (**4**) und 872266 (**8**) 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.
- [14] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [15] D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965.
- [16] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503–2504.
- [17] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163–164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.
- [18] P. Jutzi, A. Klipp, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Silicon Chem.* **2007**, *3*, 151–156.
- [19] K. Abersfelder, D. Güclü, D. Scheschke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1673–1675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1643–1645.
- [20] Theoretische Rechnungen wurden mit Gaussian 09, Revision A.02 durchgeführt. Geometrieoptimierung und IR-Frequenzen mit B3LYP/6-31G(d)-Niveau. NMR-Verschiebungen

wurden unter Verwendung eines polarisierbaren Kontinuummodells für Benzol und einem erweiterten Modell (6-311 + G-(2df) für Si, 6-31G(d) für C und H) erhalten. Details wurden hinterlegt und können auf <http://dx.doi.org/> kostenlos unter den folgenden Bezeichnungen abgerufen werden: 10042/to-8287 (Frequenzen, **3Dip**); 10042/to-8286 (NMR, **3Dip**); 10042/to-8290 (Frequenzen, **4Dip**).

- [21] a) M. Hartmann, A. Haji-Abdi, K. Abersfelder, P. R. Haycock, A. J. P. White, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9288–9295; b) J. Jeck, I. Bejan, A. J. P. White, D. Nied, F. Breher, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17306–17315.
- [22] D. Auer, C. Strohmman, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, 22, 2442–2449.
- [23] P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 483–494.
- [24] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 5892.
- [25] K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4114–4121.
- [26] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.