

Eine mehrfach funktionalisierte Basen-kordinierte Ge^{II} -Verbindung und ihre reversible Dimerisierung zum Digermen**

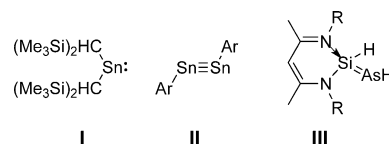
Anukul Jana, Volker Huch, Henry S. Rzepa und David Scheschkewitz*

Professor Kaspar Hegetschweiler zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Stabile Verbindungen mit $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Bindung werden üblicherweise unter relativ harschen Reaktionsbedingungen hergestellt, die mit vielen funktionellen Gruppen inkompatibel sind. Insbesondere werden ungesättigte Funktionalitäten wegen ihrer hohen Reaktivität gegenüber niedrigkoordinierten Germaniumverbindungen nicht toleriert. Wir berichten nun über die Synthese einer iminofunktionalisierten, durch Koordination eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) stabilisierten Germanium(II)-Spezies durch Reaktion eines Isonitrils mit einem schweren NHC-kordinierten Vinyliden. Die Entfernung des NHC mit einer Lewis-Säure resultiert in Dimerisierung zum entsprechenden Digermen mit $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Bindung. Die Reversibilität dieses Prozesses wird durch Zugabe von zwei Äquivalenten NHC zum isolierten Digermen nachgewiesen.

Stabile mehrfach gebundene Spezies spielen in der Chemie von schweren Hauptgruppenelementen eine zentrale Rolle.^[1] Die einzigartigen Eigenschaften von Doppelbindungen schwerer Elemente (grundsätzlich kleiner HOMO-LUMO-Abstand, konformative Flexibilität und hohe Reaktivität) werfen die Idee des Einbaus in konjugierte Systeme auf. Ermuntert durch die Herstellung von $\text{P}=\text{P}$ - und $\text{P}=\text{C}$ -haltigen konjugierten Polymeren^[2] folgten intensive Versuche zur Synthese analoger Systeme der Gruppe 14, die aber bisher auf Modellverbindungen mit zwei Doppelbindungen zwischen schweren Elementen limitiert sind.^[3] Diese Schwierigkeiten erwachsen hauptsächlich aus der geringen Auswahl an geeigneten präparativen Verfahren in Gegenwart von mehreren reaktiven Abschnitten. Synthesemethoden, um selektiv (und

möglicherweise reversibel) Mehrfachbindungen zwischen schweren Gruppe-14-Elementen unter milden Bedingungen zu generieren, werden daher dringend benötigt. Vielversprechende Machbarkeitsnachweise lieferten unter anderem das Gleichgewicht zwischen Lapperts Stannylen **I** und dessen Dimer,^[4] die reversible Reaktion von Distanninen des Typ **II** mit Ethylen^[5] und die reversible Bildung des Arsilens **III** (Schema 1).^[6] In seinem bemerkenswerten Review von 2010



Schema 1. Ausgewählte Beispiele von durch reversible Reaktionen gebildeten niedervalenten Gruppe-14-Verbindungen (II: Ar = Substituent vom Terphenyltyp, III: R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).

hatte Power Reversibilität als eine der konzeptionellen Ähnlichkeiten zwischen Hauptgruppenmetallen und Übergangsmetallen identifiziert.^[7] Im Fall von Germanium gibt es zahlreiche Berichte über Gernylen-Digermen-Gleichgewichte in Lösung,^[4b,8] generell aber verhindert ein Mangel an verbleibender Funktionalität die weitere Nutzung dieses Verhaltens für die Bildung ausgedehnter Systeme. Verbindungen mit $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Bindungen werden üblicherweise durch nukleophile Substitution, Photolyse von Germanen oder reduktive Dehalogenierung von 1,1-Dichlorgermanen erhalten.^[9]

Als Konsequenz sind Digermene mit verbleibenden funktionellen Gruppen in der Umgebung der Doppelbindung selten: Über ein 1,2-Dibromodigermen wurde von Tokitoh et al. berichtet,^[8f] und ein Lithiumdigermenid, wenn auch nicht vollständig charakterisiert, wurde von den Gruppen von Masamune und später Weidenbruch beschrieben.^[10] Wir teilen nun die Synthese einer durch ein N-heterocyclisches Carben (NHC) koordinierten cyclischen Germanium(II)-Verbindung mit, die nicht weniger als zwei verschiedene verbleibende funktionelle Gruppen trägt: eine exocyclische Iminogruppe und einen Chlorsubstituenten. Dekomplexierung des NHC durch Triphenylboran (BPh_3) führt zur Dimerisierung zum entsprechenden Digermen, ein Prozess, der durch die erneute Zugabe zweier Äquivalente NHC umgekehrt wird.

Das Konzept der Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenspezies durch Koordination starker Basen hat die Isolierung verschiedener Verbindungen mit ansonsten

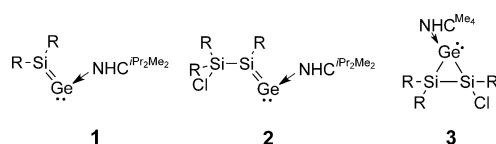
[*] Dr. A. Jana, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie
Universität des Saarlandes
66125 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/scheschkewitz/index.html>

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

Dr. A. Jana
Neue Adresse: Tata Institute of Fundamental Research
Centre for Interdisciplinary Sciences
21, Brundavan Colony, Narsingi, Hyderabad-500075 (Indien)

[**] Für finanzielle Unterstützung danken wir der DFG (SCE906/5-1), der Alfred Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung und der COST Action CM1302 (Smart Inorganic Polymers).

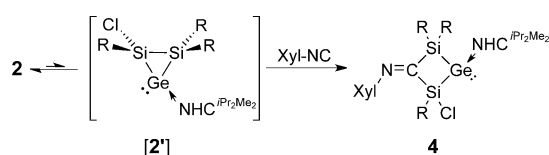
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407751> zu finden.



Schema 2. Schwere Vinylidene **1** und **2** sowie Cyclopropyliden-Analogon **3** ($R = \text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$, $\text{NHC}^{\text{Me}_4} = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$).

unzugänglichen Strukturmotiven ermöglicht.^[11] Besonders im Fall des Germaniums wurden zahlreiche niedervalente Spezies mithilfe dieser Strategie erhalten.^[11d,12] Wir berichteten kürzlich über die Synthese der Silagermenylidene **1**^[13] und **2**^[14] (Schema 2) und etablierten sowohl die formale [2+2]-Cycloaddition von **1** mit Phenylacetylen als auch die Donoreigenschaften von **2** gegenüber dem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment. In der Folge teilten wir mit, dass ein NHC-Austausch in **2** einen Ringschluss unter Bildung von schwereren Cyclopropylidenspezies **3** initiiert (Schema 2).^[15] Diese Beobachtung ermunterte uns, die Reaktivität von **2** gegenüber Isonitrilen zu untersuchen. Isonitrile sind dafür bekannt, dass sie sowohl mit Ge^{II} -Zentren^[16] und $\text{Si}=\text{Ge}$ -Bindungen^[17] reagieren, als auch leicht in Si-Si-Bindungen insertieren^[18] – im Fall von gespannten cyclischen Verbindungen und Doppelbindungen sogar in Abwesenheit eines Katalysators.^[19]

Die stöchiometrische Reaktion von Xylylisonitril und **2** bei 65 °C liefert die viergliedrige Germanium(II)-Spezies **4**, die als violetter Feststoff in 58 % Ausbeute isoliert wird (Schema 3).^[20] Die violette Farbe von **4** ist auf die langwel-



Schema 3. Synthese von **4** ($R = \text{Tip}$, $\text{Xyl} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

ligste Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 499 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1330 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen, die gegenüber jener des Silagermenylidens **2** rotverschoben ist ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$). Generell decken die Farben von cyclischen Bis(silyl)imininen fast den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums ab.^[19a,21]

Die Multikern-NMR-Daten der unbehandelten Reaktionsmischung von **4** zeigen an, dass $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2}$ noch immer koordiniert ist ($^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 169.8 \text{ ppm}$).^[12d] Die beiden Siliciumringatome weisen ^{29}Si -chemische Verschiebungen auf, die mit einer Tetrakoordination in Einklang sind ($^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 5.6$ und 13.5 ppm).^[22] Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4** tritt die am meisten ins Tieffeld verschobene Resonanz bei $\delta = 216 \text{ ppm}$ auf, die denen bekannter Bis(silyl)imine sehr nahe ist ($\delta \approx 213\text{--}231 \text{ ppm}$).^[18,21]

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) bestätigt die Bildung des $\text{NHC}^{\text{iPr}_2\text{Me}_2}$ -koordinierten cyclischen viergliedrigen Germalens^[23] mit einer exocyclischen Iminofunktionalität und dem verbleibenden Chlorsubstituenten. Der Abstand zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und

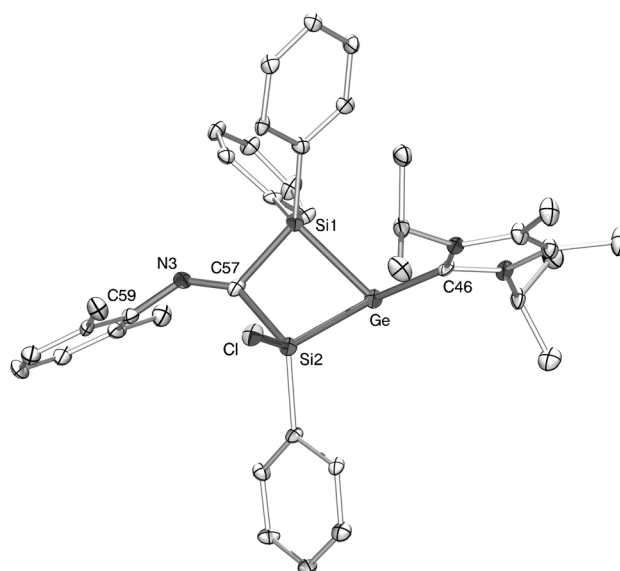


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Isopropylgruppen der Tip-Substituenten, Wasserstoffatome und cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge-C46 1.986(6), Ge-Si2 2.365(2), Ge-Si1 2.420(2), Si2-C57 1.979(7), Si1-C57 1.946(7), C57-N3 1.276(8), N3-C59 1.402(8); C46-Ge-Si2 120.7(2), C46-Ge-Si1 113.15(19), Si2-Ge-Si1 79.22(7), C57-Si2-Cl 101.2(2), C57-Si2-Ge 86.4(2), Cl-Si2-Ge 128.66(10), C57-Si1-Ge 85.6(2).

dem Germaniumzentrum (Ge-C46 1.986(6) Å) ist am unteren Ende des üblichen Bereichs, der für NHC-Koordination an Germaniumzentren beobachtet wird (1.96–2.34 Å).^[11d] Das Germaniumzentrum ist stark pyramidal mit einer Summe der Bindungswinkel von $\Sigma = 313.07^\circ$.

Um einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Bildung von **4** zu erlangen, führten wir Rechnungen auf dem $\omega\text{B97XD/6-311G(d,p)}$ -Niveau mit einem Kontinuumsolvensmodell für Toluol durch. Die Gibbs-Energie bei der Cyclisierung von **2** zum Cyclopropylidenisomer **[2']** wird zu $\Delta\Delta G_{298} = -0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet (Schema 3). Angesichts der Tatsache, dass die offensichtliche Überschätzung der Stabilität von **[2']** deutlich innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegt, ist **[2']** ein plausibles – wenngleich experimentell nicht beobachtetes – Anfangsprodukt, das im Gleichgewicht vorhanden ist; erst anschließend kommt es zur Insertion des Isonitrils in die Si-Si-Bindung unter Bildung von **4**.^[15] Die Cyclisierungsenergie ist im Fall von **[2']** deutlich weniger exergonisch als die des NHC^{Me_4} -Analogons **3** ($\text{NHC}^{\text{Me}_4} = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$; $\Delta\Delta G_{298} = -4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), was in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen ist. Mögliche alternative Szenarien wie die Isonitrilinsertion in die Si-Si-Einfachbindung von **2** oder die Addition an die $\text{Si}=\text{Ge}$ -Bindung würden beide deutlich endergonischere Intermediate implizieren (Schema 4: $\Delta\Delta G_{298} = +18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **[4']**; $\Delta\Delta G_{298} = +13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **[4'']** relativ zu **4**).^[20]

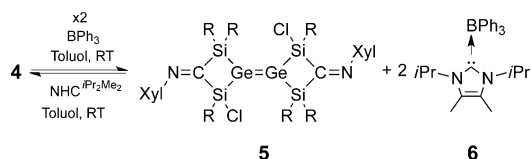
Verbindung **4** ist bei Umgebungstemperatur in Lösung und im Festkörper Monate lang in Inertgasatmosphäre stabil. Außerdem beobachteten wir in Lösung sogar bei 65 °C keine Dissoziation des NHC vom Germaniumzentrum. Daher ent-



Schema 4. Andere mögliche Intermediate der Reaktion von **3** und XylNC (R = Tip).

schieden wir uns, eine externe Lewis-Säure, BPh₃, als NHC-Fänger einzusetzen.^[24]

Die 1:1-Reaktion von **4** mit BPh₃ bei Raumtemperatur führt zum kompletten Umsatz von **4** und zur einheitlichen Bildung eines neuen Produkts **5** (Schema 5).^[20] Wir isolierten **5** als rotbraunen Feststoff in 62 % Ausbeute, der durch ¹H-



Schema 5. Reversible Reaktion von **4** mit Triphenylboran unter Bildung des Digermens **5** (R = Tip).

NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde. ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit von **5** in Benzol, Toluol, Hexan oder THF nicht erhalten werden. Das zurückgebliebene Filtrat enthielt NHCⁱPr₂Me₂-BPh₃ (**6**), nachgewiesen über die Identität der spektroskopischen Daten mit der Literatur.^[25] Die langwelligste Absorptionsbande von **5** im UV/Vis-Spektrum wird bei λ_{max} = 507 nm (ε = 19170 Lmol⁻¹cm⁻¹) beobachtet und ist gegenüber jener von Germynen **4** (λ_{max} = 499 nm) und dem Tetrasilyl-substituierten acyclischen Digermen, (iPr₃Si)₂Ge=Ge(SiⁱPr₃)₂, (λ_{max} = 472 nm) leicht rotverschoben.^[26] Demgegenüber ist eine deutliche Blauverschiebung der Absorption gegenüber der des verdrillten Digermens, (tBu₂MeSi)₂Ge=Ge(tBu₂MeSi)₂ (λ_{max} = 618 nm), zu konstatieren.^[27]

Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen *I*2/a-Raumgruppe zusammen mit einem Benzolmolekül. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte der Ge-Ge-Bindung (Abbildung 2). Diese Festkörperstruktur spiegelt sich auch in Lösung im ¹H-NMR-Spektrum mit nur einem Satz an Signalen für die Xylyl- und Tip-Substituenten wider. Die Ge-Ge-Bindungslänge beträgt 2.2944(4) Å, was typisch für Ge=Ge-Bindungen ist, beispielsweise 2.347(2) Å für Dis₂Ge=GeDis₂ (Dis = CH(SiMe₃)₂).^[28] Die Länge der exocyclischen C1-N1-Bindung ist 1.272(2) Å und ähnelt damit der von C=N in **3** (1.276(8) Å). Die Summe der Winkel an den beiden Germaniumzentren beträgt jeweils Σ = 334.52°. Die Geometrie ist folglich gewinkelt, mit einem *trans*-bent-Winkel von θ = 37.74°, und liegt in der typischen Region für Digermene.^[1c]

Mit vier stereogenen Zentren (Ge, Si1, Ge' und Si1') in **5** beträgt die theoretische Zahl an Diastereomeren acht; den-

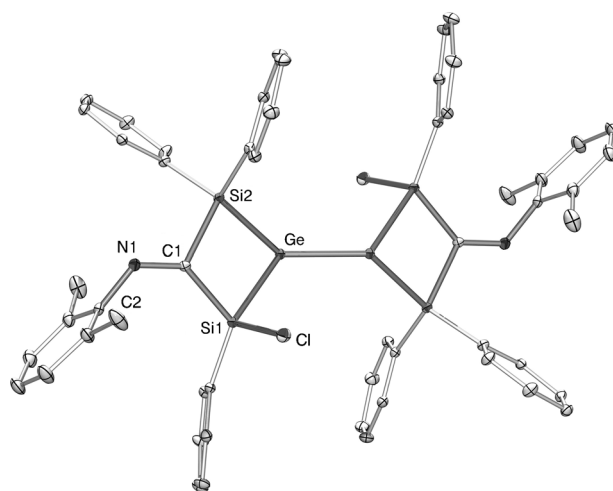


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 30%; Isopropylgruppen der Arylsubstituenten, Wasserstoffatome und kokristallisierte Benzolmoleküle nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge-Ge' 2.2944(4), Ge-Si1 2.4126(5), Ge-Si2 2.4518(5), Si1-C1 1.9410(17), Si2-C1 1.9666(17), N1-C1 1.272(2), N1-C2 1.419(2); Ge'-Ge-Si1 122.236(16), Ge'-Ge-Si2 131.336(17), Si1-Ge-Si2 80.950(16), C1-Si1-Ge 85.52(5), C1-Si2-Ge 83.90(5), C1-N1-C2 126.93(15), N1-C1-Si1 132.91(13), N1-C1-Si2 116.88(13), Si1-C1-Si2 107.81(8).

noch erhielten wir selektiv nur das zentrosymmetrische und dadurch achirale *E*-Isomer. Wir haben zwar noch nicht den endgültigen Beweis für die Integrität von **5** in Lösung, allerdings ist die berechnete Gibbs-Energie der Reaktion in Schema 5 stark exergonisch [ΔΔG₂₉₈ = -31.4 kcalmol⁻¹; ωB97XD/6-311G(d,p)/Toluol].^[20] Wir verwerfen daher die Möglichkeit einer nennenswerten Dissoziation von **5** in Lösung, obwohl diese Frage wegen der begrenzten Löslichkeit von **5** in den üblichen organischen Lösungsmitteln nicht weiter untersucht werden konnte. Diese Befunde werden durch die Abwesenheit jeglichen Umlagerungsproduktes gestützt, im Unterschied zum Verhalten des Et₃P-stabilisierten fünfgliedrigen Germyns von Marschner et al.^[29] Tatsächlich ist das Digermene **5** trotz der Gegenwart der beiden ungesättigten funktionellen Gruppen (Iminogruppen) und der kompetenten Abgangsgruppen (Chlorsubstituenten) im Festkörper mehrere Wochen stabil.

In einer Studie von Baines et al. wurde das NHC-kordinierte Dimesitylgermylen nach Umsetzung des entsprechenden Digermens mit NHCⁱPr₂Me₂ erhalten.^[30] In gleicher Weise wird **4** (Schema 5) bei der Reaktion von **5** mit zwei Äquivalenten NHCⁱPr₂Me₂ bei Raumtemperatur fast quantitativ generiert.

Zusammenfassend haben wir die Synthese eines NHC-kordinierten viergliedrigen Germyns mit zwei peripheren funktionellen Gruppen – einer exocyclischen Iminogruppe und einem Chlorsubstituenten in α-Stellung zum Ge^{II}-Zentrum – eingeführt. Seine Tauglichkeit als Baustein für die Digermensynthese wurde durch die Abstraktion des stabilisierenden NHC unter milden Bedingungen demonstriert. Diese Reaktion kann bemerkenswerterweise durch erneute NHC-Zugabe umgekehrt werden und lässt funktionelle

Gruppen unberührt. Diese Eigenschaften, kombiniert in ein und derselben Verbindung, eröffnen neuartige Möglichkeiten zur Herstellung ausgedehnter Systeme wie Polymere mit Ge=Ge-Bindungen als Wiederholungseinheiten.

Eingegangen am 30. Juli 2014

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2014

Stichwörter: Digermene · Germanium · Insertionen · Lewis-Säuren · Niedervalente Verbindungen

- [1] a) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283–319; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [2] a) V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2389–2392; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2495–2498; b) R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2268–2269; c) R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 998–1006; d) V. A. Wright, B. O. Patrick, C. Schneider, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8836–8844.
- [3] a) I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885–5888; b) A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164–14165; c) B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13222–13223; d) J. Jeck, I. Bejan, A. J. P. White, D. Nied, F. Breher, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17306–17315.
- [4] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317a; b) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261–262.
- [5] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, J. C. Fetting, P. P. Power, *Science* **2009**, *325*, 1668–1670.
- [6] a) C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199–10202; b) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3118–3119; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3174–3175.
- [7] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [8] a) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274; b) M. Weidenbruch, M. Stürmann, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 735–738; c) K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1998**, 239–240; d) H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **1999**, *18*, 3159–3163; e) G. H. Spikes, J. C. Fetting, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233; f) T. Sasamori, Y. Sugiyama, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics* **2005**, *24*, 3309–3314; g) T. J. Hadlington, M. Hermann, J. Li, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10199–10203; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10389–10393.
- [9] V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [10] a) J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39–45; b) H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3703–3705; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3847–3849.
- [11] Ausgewählte Reviews: 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) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 444–456; d) G. Prabakaran, A. Sathyanarayana, P. Suresh, C. N. Babu, K. Srinivas, B. P. R. Metla, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *269*, 96–133.
- [12] a) P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139; b) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; c) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; d) A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872; e) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004–5007; f) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andradá, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422–12428; g) T. Chu, L. Belding, A. van der Est, T. Dudding, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2711–2715; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2749–2753.
- [13] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12179–12182; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12401–12404.
- [14] A. Jana, M. Majumder, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5175–5181.
- [15] A. Jana, I. Omlor, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9953–9956; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10112–10116.
- [16] a) Z. D. Brown, P. Vasko, J. D. Erickson, J. C. Fetting, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6257–6261; b) A. Mansikkamäki, P. P. Power, H. M. Tuononen, *Organometallics* **2013**, *32*, 6690–6700; c) Z. D. Brown, P. Vasko, J. C. Fetting, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4045–4048.
- [17] a) T. Iwamoto, N. Ohnishi, N. Akasaka, K. Ohno, S. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10606–10609; b) Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 1591–1594; c) G. Ramaker, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 5212–5216.
- [18] a) Y. Ito, S. Nishimura, M. Ishikawa, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1293–1294; b) Y. Ito, M. Sugimoto, T. Matsuura, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8899–8908; c) Y. Ito, T. Matsuura, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3692–3693; d) M. Sugimoto, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.
- [19] a) M. Weidenbruch, J. Hamann, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1043–1046; b) M. Weidenbruch, J. Hamann, K. Peters, H. H. von Schnering, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 185–195; c) M. Weidenbruch, E. Kroke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 35–38; d) M. Majumdar, V. Huch, I. Bejan, A. Meltzer, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3516–3520; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3601–3605.
- [20] Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. Rechnerische Details und interaktive 3D-Modelle sind über die Interactivity Box, DOI: <http://dx.doi.org/10.6084/m9.figshare.1115056>, und die weiteren digitalen Quellenverweise darin erhältlich. CCDC 977840 (4) und 977841 (5) 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.
- [21] a) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1605–1606; b) M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 90–92; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 93–95.
- [22] a) K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895; b) K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114–4121.
- [23] Viergliedrige Germylenspezies: a) M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1–6; b) S. P. Green, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stach, *Chem. Commun.* **2006**, 3978–3980; c) S. Nagendran, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Koley, H. Grubmüller, A. Pal, R. H. Irmer, *Organometallics* **2008**, *27*, 5459–5463; d) J. Hlina, J.

- Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 3300–3308.
- [24] a) D. P. Curran, A. Solov'yev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10294–10317; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10476–10500; b) A. Jana, R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3686–3689.
- [25] H. Cui, J. Zhang, C. Cui, *Organometallics* **2013**, 32, 1–4.
- [26] M. Kira, T. Iwamoto, T. Maruyama, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1996**, 15, 3767–3769.
- [27] V. Y. Lee, K. McNeice, Y. Ito, A. Sekiguchi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3272–3274.
- [28] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480–482; b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387–2394.
- [29] J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2013**, 32, 3404–3410.
- [30] P. A. Rupar, M. C. Jennings, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *Organometallics* **2007**, 26, 4109–4111.
-