

Vinylanion-Analoga

Ein gemischtes, schwereres Si=Ge Analogon eines Vinylanions

Paresh Kumar Majhi, Volker Huch und David Scheschkewitz*

Professor Rainer Streubel zum 62. Geburtstag gewidmet

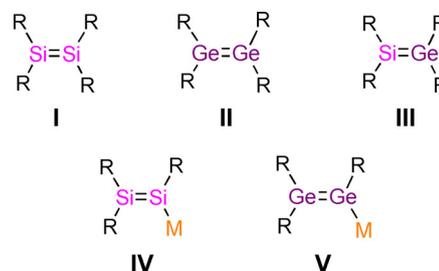
Abstract: Die vielseitigen Reaktivitäten von Disileniden und Digermeniden, schwereren Analoga von Vinylanionen, haben den Pool an Silicium- und Germaniumverbindungen in den letzten zwei Jahrzehnten mit verschiedensten unerwarteten Strukturmotiven erheblich erweitert. Wir berichten nun über die Synthese eines cyclischen, heteronuklearen Vinylanion-analogons mit einer Si=Ge Bindung, dem Kaliumsilagermenid als stabiles THF- und 18-c-6-Solvat durch KC_8 Reduktion von Germylen- oder Digermenvorläufern. Seine Eignung als Baustein für die Synthese von funktionellen Silagermenen wird durch die jeweiligen Reaktionen mit Chlorsilan und Chlorphosphan unter Bildung der entsprechenden Silyl- und Phosphanylsilagermenen nachgewiesen. Röntgenkristallographische Analyse, UV/Vis Spektroskopie und DFT Berechnungen zeigten einen erheblichen Grad an π -Konjugation zwischen $N=C$ und $Si=Ge$ Doppelbindungen in der Titelverbindung.

Stabile, ungesättigte Verbindungen zwischen zwei schweren Elementen der Gruppe 14 sind weiterhin ein stark erforschtes Thema in der zeitgenössischen Hauptgruppenchemie.^[1] Mehrfachbindungen zwischen den schwereren Kohlenstoffkongeneren verleihen intrinsisch kleine HOMO-LUMO Lücken, Konformationsflexibilität, hohe Reaktivität und besondere Bindungssituationen.^[1] Seit den bahnbrechenden Entdeckungen eines stabilen Digermens von Lappert^[2] und eines Disilens von West^[3] wurde eine Vielzahl schwererer Alkene ($R_2E=ER_2$, $E=Si-Pb$) **I–III** (Schema 1) synthetisiert und deren ungewöhnliche Strukturen und Eigenschaften gründlich untersucht.^[1] Im Vergleich zu den homonuklearen Spezies ($R_2E=ER_2$) sind die Synthesewege zu heteronuklearen, schwereren Alkenen ($R_2E=E'R_2$) begrenzt, jedoch wurden eine Handvoll cyclischer^[4] und acyclischer^[5] Silagermene **III** hergestellt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 242–246

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202009406

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202009406



Schema 1. Literaturbekannte Strukturmotive von nicht funktionalisierten (**I** bis **III**) und metallierten, schwereren Alkenen (**IV** bis **V**, R = organischer Substituent; M = Alkalimetall).

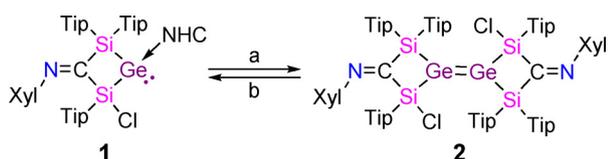
Das Aufkommen schwererer Alkene ($R_2E=ER-M$) mit Metallfunktionalität^[6,7] in Vinylposition ermöglichte verschiedene Transformationen unter Beibehaltung der unkompromittierten schwereren Mehrfachbindungen,^[8] erweiterte aber auch erheblich das Repertoire an Siliciumverbindungen als Ausgangsmaterialien für heteronukleare und funktionalisierte schwerere Alkene,^[9,10] Heterocyclen^[11] und Cluster.^[12] In den letzten zwei Jahrzehnten wurden verschiedene Methoden zur Herstellung von Metalldisileniden **IV** entwickelt,^[6] aber nur ein Beispiel für ein Alkalimetalldigermenid **V** ist bekannt.^[7] Vinylanionen, die aus zwei verschiedenen schwereren Elementen der Gruppe 14 bestehen, sind weiterhin schwer fassbar, obwohl die Apeloig Gruppe über Lithiumsilenide ($R_2C=SiR-M$) mit mindestens einem schwereren Terminus der Gruppe 14 berichtete.^[13] Tokitoh et al. beschrieben Germenyl- und Stannenylianion-Einheiten als Teil der delokalisierten Germaphenyl^[14] und Stannaphenylkalium^[15] Gerüste.

Wir haben das NHC-kordinierte, viergliedrige Germylen **1** mit einer exocyclischen Iminofunktionalität und einem Chlorsubstituenten in α -Position zum Germaniumzentrum^[16] als Vorstufe für die Synthese eines beispiellosen Vinylanion-analogons mit einer Si=Ge Doppelbindung ausgewählt, je nach Position der negativen Ladung in der Doppelbindung entweder als Silagermenid oder als Germasilenid. Berechnungen sagten die etwas höhere Stabilität von Silagermenid $[(CH_3)_2Si=Ge(CH_3)]^-$ um $\Delta G = 4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Vergleich zum Positionsisomer $[(CH_3)_2Ge=Si(CH_3)]^-$ voraus.^[17] Das NHC kann durch BPh_3 reversibel aus Germylen **1** entfernt werden, um das entsprechende Dimerisierungsprodukt, Digermen **2**, zu erhalten (Schema 2). Durch erneute Zugabe von NHC wird Digermen **2** wieder in das Ausgangsgermylen **1** umgewandelt.^[16] Aufgrund der so offensichtlichen Schwäche sowohl der koordinativen Bindung des NHCs als auch der Ge=Ge Doppelbindung erwarteten wir, dass die $2e^-$ oder $4e^-$

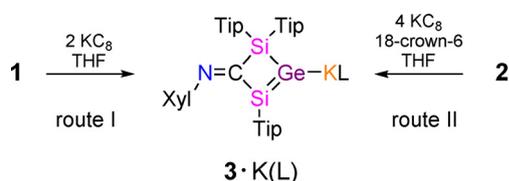
[*] Dr. P. K. Majhi, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
Krupp-Chair of General and Inorganic Chemistry, Saarland University
66123 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de
Homepage: <https://www.uni-saarland.de/lehrstuhl/scheschke-witz.html>

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202009406> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Scheme 2. Reversible Dimerisierung von Germylen **1** zu Digermen **2**; (a) + BPh₃, [NHC-BPh₃], (b) + NHC^{Pr₂Me₂} (NHC = N-heterocyclisches Carben) (Tip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂, Xyl = 2,6-Me₂C₆H₃).^[16]



Scheme 3. Synthese von Kaliumsilagermeniden **3** als stabile thf- und 18-c-6 Solvate (Tip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂, Xyl = 2,6-Me₂C₆H₃, L = thf, 18-Krone-6).

Reduktion von **1** bzw. **2** zur Spaltung zu einem schwereren gemischten Vinylanionanalogon führen würde unter gleichzeitigem Ausstoßen eines Chloridanions. In der Tat liefert die Umsetzung von Germylen **1** mit zwei Äquivalenten K⁺C₈⁻ in THF selektiv das Kaliumsilagermenid **3**·K(THF) (Schema 3, Route I). Das Kaliumsilagermenid **3**·K(THF) kann auch durch Umsetzung von Digermen **2** mit vier Äquivalenten K⁺C₈⁻ synthetisiert und in Form roter Kristalle in 76 % Ausbeute isoliert werden (Route II). Das ²⁹Si NMR Spektrum von **3**·K(THF) zeigt zwei Signale bei $\delta = 140.2$ und 12.3 . Ersteres ist im Vergleich zu Germylen **1** ($\delta = 5.6$, -13.5) stark tieffeldverschoben, was auf das Vorhandensein eines niedrig koordinierten Siliziumatoms hinweist.^[16] Leider können aufgrund des Kernspins von ⁷³Ge von $I = 9/2$, gepaart mit seinem niedrigen gyromagnetischen Verhältnis, aussagekräftige ⁷³Ge NMR Spektren nur in den symmetrischsten Fällen erhalten werden. Ein Tieffeldsignal im ¹³C{¹H} NMR Spektrum von **3**·K(THF) bei $\delta = 222.5$ wird der N=C Einheit zugeordnet (cf. $\delta = 216.05$ für **1**^[16]), was auf die Integrität des Iminrückgrats hinweist. Die Freisetzung von NHC in Route I wurde durch NMR Spektroskopie bestätigt.

Um den Effekt der Kalium-Co-Liganden auf die NMR spektroskopischen Eigenschaften, die thermischen Stabilitäten und die Art der Kation-Anion-Wechselwirkung zu untersuchen, wurde die Reduktion von **1** in Gegenwart von 18-Krone-6 wiederholt, was zur Isolierung von **3**·K(18-c-6) aus Benzol (Route I) in Form von roten Kristalle in 65 % Ausbeute führte (Abbildung S26b). Die Ausbeute an **3**·K(18-c-6) steigt mit dem NHC-freien Digermen **2** als Vorstufe (Route II) auf bis zu 90 % an, da keine Kristallisation erforderlich ist, um das freigesetzte NHC abzutrennen. Das Kaliumsilagermenid **3**·K(18-c-6) ist selbst bei 180 °C überraschend thermisch stabil. Die ²⁹Si NMR Resonanzen von **3**·K(18-c-6) sind leicht lösungsmittelabhängig ($\delta = 142.9$, 12.4 in C₆D₆ und $\delta = 138.5$, 13.4 in [D₈]THF), was auf die unterschiedliche Stärke der Lösungsmittelwechselwirkung mit dem Kaliumkation hinweist. Das Tieffeldsignal bei $\delta = 142.9$ in C₆D₆ diente aufgrund seiner Nähe zur Tieffeld-Resonanz des neutralen

NHC-stabilisierten Silagermenylidens ($\delta^{29}\text{Si} = 158.9$) als erster Hinweis auf die Bildung der Si = Ge Doppelbindung.^[18] Das UV/Vis Spektrum in THF zeigt die Absorptionsbande mit der längsten Wellenlänge bei $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm ($\epsilon = 8690$ L mol⁻¹ cm⁻¹) für **3**·K(THF) und bei $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm ($\epsilon = 9200$ L mol⁻¹ cm⁻¹) für **3**·K(18-c-6), wobei beide Werte im Vergleich zu einem Lithiumdisilenid [$\lambda_{\text{max}} = 417$ nm ($\epsilon = 760$ L mol⁻¹ cm⁻¹)]^[6a] und einem Lithiumdigermenid [$\lambda_{\text{max}} = 435$ nm ($\epsilon = 11800$ L mol⁻¹ cm⁻¹)]^[7] signifikant rotverschoben sind. Außerdem sind zusätzliche Absorptionsbanden bei $\lambda = 413$ nm ($\epsilon = 5470$ L mol⁻¹ cm⁻¹) für **3**·K(THF) und bei $\lambda_{\text{max}} = 417$ nm ($\epsilon = 6130$ L mol⁻¹ cm⁻¹) für **3**·K(18-c-6) vorhanden. Zwei ähnliche UV/Vis Absorptionsbanden wurden für ein Silagermen [(*t*BuMe₂Si)₂Si = Ge(SiMe₂*t*Bu)₂] [$\lambda_{\text{max}} = 413$ nm ($\epsilon = 5000$ L mol⁻¹ cm⁻¹), 359 nm ($\epsilon = 2000$ L mol⁻¹ cm⁻¹)] beobachtet.^[5e]

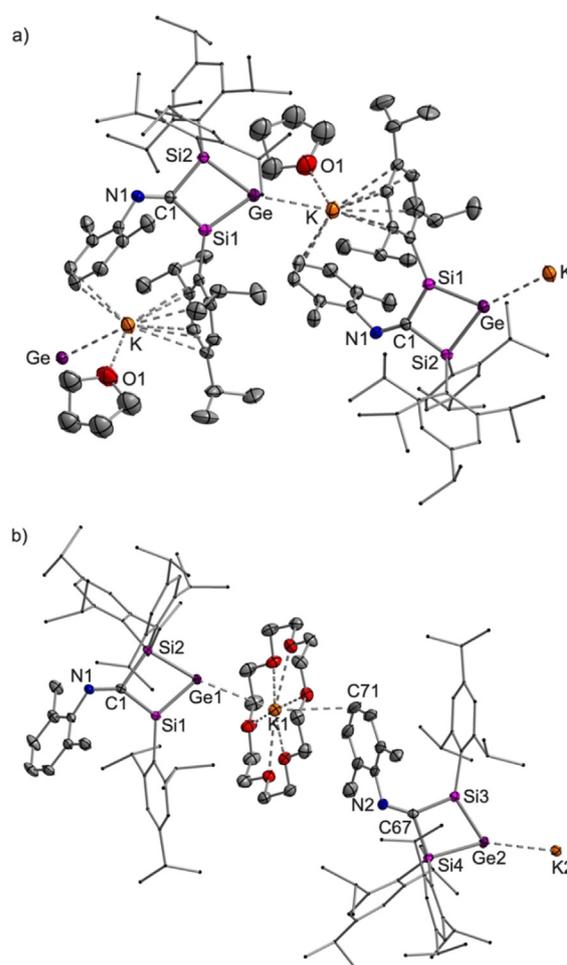


Abbildung 1. Strukturen der beiden Koordinationspolymereketten [**3**·K(THF)]_n (a) und [**3**·K(18-c-6)]_n (b) im Festkörper. Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Lösemittel wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **3**·K(THF) Ge-K 3.4066(9), Ge-Si1 2.2457(10), Ge-Si2 2.4295(10), Si1-C1 1.855(3), Si2-C1 1.938(3), C1-N1 1.287(4); Si1-Ge-Si2 72.44(3); **3**·K(18-c-6) Ge1-K1 3.5546(3), Ge2-K2 3.5372(3), Ge1-Si1 2.2590(3), Ge1-Si2 2.4361(3), Ge2-Si3 2.2586(3), Ge2-Si4 2.4372(3), Si1-C1 1.8633(11), Si2-C1 1.9261(11), C1-N1 1.2928(13), C71-K1 3.3125(16).^[26]

Die Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen ergab, dass beide Solvate von Silagermenid **3** im Festkörper als Koordinationspolymere vorliegen (Abbildung 1). Die Ge–K Bindungen in **3**·K(18-c-6) (Ge1–K1 3.5546(3) Å, Ge2–K2 3.5372(3) Å) sind länger als in Digermanyldikaliums Salzen (3.40–3.52 Å)^[19] und ähnlich dem Trikaliumsalz des Trianions, das aus der KC₈-Reduktion eines Germaantracens (3.5490 Å) erhalten wurde.^[20] Die Ge1–Si1 Bindung von 2.2590(3) Å ist signifikant kürzer als die Ge1–Si2 Bindung (2.4361(3) Å) und von vergleichbarer Länge wie die von Silagermenen (*t*Bu₃Si)₂Si=GeMes₂ (2.2769 Å; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)^[5b] und (*t*BuMe₂Si)₂Si=Ge(SiMe₂*t*Bu)₂ (2.2208 Å),^[5e] was seine Doppelbindungscharakteristik deutlich widerspiegelt. Der viergliedrige Ring ist nahezu planar (Summe der Innenwinkel = 359.92°) mit einem Torsionswinkel von Si1–Ge1–Si2–C1 von 1.913(2)°.

Die Innenwinkel am anionischen Germaniumzentrum [Si1–Ge1–Si2 71.793(11)°, Si3–Ge2–Si4 71.816(11)°] sind vermutlich aufgrund der negativen Ladung am Ge-Atom signifikant spitzer als bei Germynen **1** (79.22°).^[16] Während die C1–N1 Bindung von 1.2928(13) Å etwas länger ist als die des Germynen Vorläufers **1** (1.276 Å), ist die Si1–C1 Bindung von 1.8633(11) Å deutlich kürzer (**1**: 1.979 Å).^[16] Ein vergleichbarer Grad an Bindungsausgleich wurde bei einem phenylenverbrückten Bis(1,2,3-trisilacyclopentadien) beobachtet und als Hinweis auf die π -Konjugation zwischen den beiden Doppelbindungen herangezogen.^[21] Zusammen mit der beträchtlichen Rotverschiebung ($\lambda_{\max, \text{exp}} = 495 \text{ nm}$) im UV/Vis Spektrum kann ein signifikanter Grad an π -Konjugation zwischen den N=C und Si=Ge Doppelbindungen in **3**·K(18-c-6) angenommen werden, im Gegensatz zu den entgegengesetzten Schlussfolgerungen bei einer Struktur vom Silol-Typ^[4b] mit benachbarten Si=Ge und C=C Doppelbindungen und bei einem Trisilacyclopentadien^[22] mit Si=Si und C=C Doppelbindungen.

Um einen besseren Einblick in die Bindungssituation von **3**·K(18-c-6) zu erhalten, wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen auf dem M06-2X(D3)/def2-SV(P)//BP86(D3BJ)/def2-SVP-Niveau durchgeführt. Ausgewählte Kohn–Sham Orbitale von **3**·K(18-c-6) sind in Abbildung 2 dargestellt. In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen für 1,2,3-Trisilacyclopentadien^[21] wird das am höchsten besetzte Molekülorbital (HOMO) von den π -Orbitalen der Si=Ge Doppelbindung dominiert, zeigt jedoch auch einen signifikanten, wenn auch geringeren Beitrag am Iminstickstoff. Das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (LUMO) ist über den Ge=Si–C=N Pfad vollständig delokalisiert, was

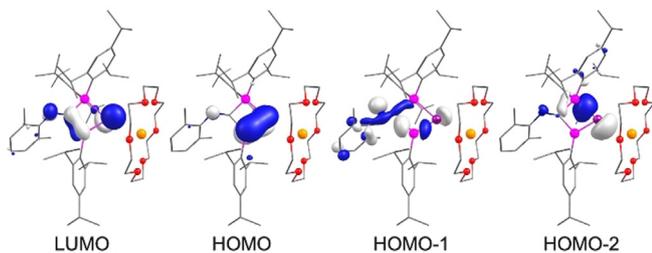
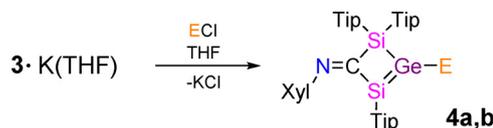


Abbildung 2. Ausgewählte Kohn–Sham-Molekülorbitale von **3**·K(18-c-6) (Konturwert = 0.052).

eindeutige Hinweise auf eine ausgeprägte Konjugation liefert. Das HOMO–1 zeigt einen Teilbeitrag des freien Elektronenpaares des Imins (N=C) im Gegensatz zu einem Lithiumdigermenid,^[7] bei dem das HOMO-1 der Ge–Li Bindung entspricht. In **3**·K(18-c-6) wird die Ge–K Bindung als HOMO-2 mit Beiträgen der Si(sp³)–Ge(sp²) σ -Bindung identifiziert. Störungstheorie zweiter Ordnung (SOPT) bestätigt eine starke Konjugation zwischen Ge=Si und C=N mit einer Wechselwirkungsenergie von 23.6 kcal mol^{–1} für $\pi_{\text{GeSi}} \rightarrow \pi_{\text{CN}}^*$.^[23] Der im Vergleich zu Si2–C1 (0.762) erhöhte Wiberg-Bindungsindex (WBI) von Si1–C1 (0.904) bestätigt diese Interpretation weiter. Das simulierte TD-DFT UV/Vis Spektrum (Abbildung S31) bestimmt die Absorptionsbande mit der längsten Wellenlänge zu $\lambda_{\max, \text{calc}} = 505 \text{ nm}$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ($\lambda_{\max, \text{exp}} = 495 \text{ nm}$). Wie erwartet ergibt es sich überwiegend aus dem HOMO→LUMO Übergang (82 % Beitrag). Eine weitere intensive Absorptionsbande bei $\lambda_{\max, \text{calc}} = 382 \text{ nm}$ ist gegenüber dem experimentellen Wert von $\lambda_{\max, \text{exp}} = 417 \text{ nm}$ blauverschoben und wird drei Übergängen vergleichbarer Oszillatorstärke bei 411, 385 und 373 nm zugeschrieben (Für Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen).

Um die Reaktivität von Silagermenid **3**·K(THF) zu untersuchen und mit der von Disiliden^[6a] und einem Digermenid^[7] zu vergleichen, wurden zwei nukleophile Substitutionsreaktionen als Machbarkeitsnachweis durchgeführt (Schema 4). Die Umsetzung von **3**·K(THF) mit einer äquimolaren Menge Ph₃SiCl bei Raumtemperatur ergibt Silylsilagermen **4a** in 81 % Ausbeute. Die ²⁹Si NMR Resonanz von **4a** bei $\delta = 136.6, -1.6$ und -7.6 ist verglichen mit **3**·K(THF) hochfeldverschoben. Das der Ph₃Si Einheit zugeordnete Signal bei $\delta = -1.6$ ist im Vergleich zu Triphenylsilyl-substituiertem Digermen (Tip₂Ge=GeTip(SiPh₃); $\delta^{29}\text{Si} = 1.9$)^[24] leicht hochfeldverschoben.



Schema 4. Synthesen von Silylsilagermen **4a** und Phosphanylsilagermen **4b** (Tip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂, Xyl = 2,6-Me₂C₆H₃; **4a**: E = SiPh₃; **4b**: E = P(NiPr₂)₂).

Die UV/Vis Absorption mit der längsten Wellenlänge liegt bei $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10570 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Blauverschobung in **4a** im Vergleich zu **3**·K(THF) ($\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$, zum Vergleich mit TD-DFT Ergebnissen siehe Hintergrundinformationen) erinnert an ähnliche Beobachtungen für die Reaktion von Tip₂Ge=Ge(Tip)Li mit dem gleichen Ph₃SiCl Substrat.^[24] Durch Röntgenbeugung an Einkristallen wurde die Konstitution von **4a** als silylsubstituiertes Silagermen (Abbildung 3a) bestätigt. Die Ge1–Si1 Bindung von 2.2020(2) Å ist etwas kürzer als in **3**·K(18-c-6). Ähnlich wie bei **3**·K(18-c-6) ist der viergliedrige Ring nahezu perfekt planar (Summe der Innenwinkel = 359.99°) mit einem Torsionswinkel von Si1–Ge1–Si2–C1 von 0.219(1)°.

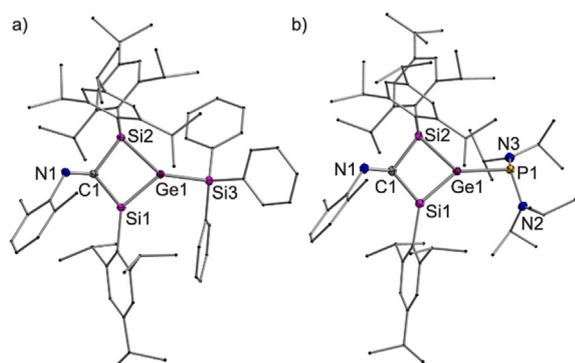


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4a** (a) und **4b** (b) im Festkörper. Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Lösemittel wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **4a** Ge1–Si1 2.2020(2), Ge1–Si2 2.3613(2), Ge1–Si3 2.3544(3), Si1–C1 1.8869(8), Si2–C1 1.9437(8), C1–N1 1.2824(11). **4b** Ge1–Si1 2.2252(4), Ge1–P1 2.3645(4), Ge1–Si2 2.3861(4), Si1–C1 1.8839(15), Si2–C1 1.9269(14), C1–N1 1.2853(18).^[26]

zies **4a** wird eine leichte Pyramidalisierung von Ge1 wiederhergestellt (Winkelsumme 357.34°).

Schließlich liefert die Reaktion von **3**-K(THF) mit einer äquimolaren Menge an $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ das Phosphanysilagermen **4b** in 79% Ausbeute (Schema 4). Die ^{31}P NMR Resonanz bei $\delta = 94.9$ ist im Vergleich zu einem berichteten Bis(diisopropylamino)phosphanysilagermen ($\delta = 58.4$)^[9b] tieffeldverschoben. Im ^{29}Si NMR Spektrum werden zwei Sätze von Dubletts bei $\delta = 104.5$ und -6.8 beobachtet. Interessanterweise ist in **4b** die Größe der $^2J_{\text{P,Si}}$ Kopplungskonstante für das sp^2 hybridisierte Siliciumatom (9.8 Hz) kleiner als für das sp^3 hybridisierte Siliciumatom (14.6 Hz). Die rote Farbe von **4b** ist auf die UV/Vis Absorption mit der längsten Wellenlänge bei $\lambda_{\text{max}} = 453 \text{ nm}$ ($\epsilon = 11710 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen, die der eines Phosphanysilagermens ($\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$)^[9b] sehr ähnlich ist (für berechnete Werte siehe Hintergrundinformationen). Die Einkristallröntgenanalyse von **4b** bestätigte die molekulare Konstitution eines Phosphanysilagermens (Abbildung 3b). Die Ge1–Si1 Bindung von 2.2252(4) Å ist etwas kürzer als in **3**-K(18-c-6), was den oben diskutierten Trend widerspiegelt.

Zusammenfassend haben wir die Synthese und strukturelle Charakterisierung der ersten Silagermenide als stabiles thf-Solvat [**3**-K(THF)] und 18-Kronen-6-Solvat [**3**-K(18-c-6)] etabliert. Ihre Eignung als Bausteine für die Synthese von funktionalisierten Silagermenen wurde durch Reaktion mit Elektrophilen wie Ph_3SiCl und $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ gezeigt. Röntgenkristallographie, UV/Vis- und DFT-Berechnungen zeigten eine deutliche π -Konjugation zwischen den $\text{N}=\text{C}$ und $\text{Si}=\text{Ge}$ Doppelbindungen in Kaliumsilagermenid. Das Silagermenid könnte daher auch als schwereres Analogon eines Butadiendianions angesehen werden, vom dem ein Beispiel kürzlich dokumentiert wurde,^[25] das jedoch aufgrund einer Zersetzung über -50°C strukturell nicht charakterisiert ist. Derzeit laufen Reaktionen des Silagermenids **3**-K(THF) mit einer Vielzahl anderer Elektrophilen und kleinen Molekülen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (Marie Skłodowska-Curie Stipendium für PKM) und der Alexander von Humboldt-Stiftung (Forschungsstipendium für PKM). PKM dankt Lukas Klemmer für die Hilfe bei der Durchführung von DFT-Berechnungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Anionen · Doppelbindungen · funktionelle Gruppen · Germanium · Silicium

- [1] Recent reviews: a) C. Präsang, D. Scheschkewitz, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 900–921; b) A. Rammo, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6866–6885; c) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**; d) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; e) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73–148; f) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6596–6620; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6716–6740; g) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1652–1665; h) A. Baceiredo, T. Kato, *Multiple Bonds to Silicon. In Organosilicon Compounds From Theory to Synthesis to Applications* (Ed.: V. Y. Lee), Elsevier, London, **2017**.
- [2] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261–262; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [3] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [4] a) V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034–9035; b) V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12604–12605; c) T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 197–199; d) T. Iwamoto, T. Abe, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 5190–5192.
- [5] a) M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141–4143; b) M. Igarashi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Heteroat. Chem.* **2008**, *19*, 649–653; c) A. Sekiguchi, R. Izumi, S. Ihara, M. Ichinohe, V. Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1598–1600; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1668–1670; d) K. M. Baines, J. A. Cooke, *Organometallics* **1992**, *11*, 3487–3488; e) T. Iwamoto, J. Okita, N. Yoshida, M. Kira, *Silicon* **2010**, *2*, 209–216.
- [6] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025–3028; b) M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3088–3090; c) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 26–27; d) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1564–1565; e) T. Iwamoto, M. Kobayashi, K. Uchiyama, S. Sasaki, S. Nagendran, H. Isobe, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3156–3157; f) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2–11; g) M. Tian, J. Zhang, H. Yang, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4131–4135; h) T. I. Nguyen, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10174–10175; i) M. J. Cowley, K. Abersfelder, A. J. P. White, M. Majumdar, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6595–6597.

- [7] D. Nieder, L. Klemmer, Y. Kaiser, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2018**, *37*, 632–635.
- [8] a) I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885–5888; b) J. Jeck, I. Bejan, A. J. P. White, D. Nied, F. Breher, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17306–17315; c) N. M. Obeid, L. Klemmer, D. Maus, M. Zimmer, J. Jeck, I. Bejan, A. J. P. White, V. Huch, G. Jung, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8839–8848.
- [9] a) P. Willmes, L. Junk, V. Huch, C. B. Yildiz, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10913–10917; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11074–11078; b) P. Willmes, M. J. Cowley, M. Hartmann, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2216–2220; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2248–2252; c) A. Jana, M. Majumdar, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5175–5181; d) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3346–3348; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3410–3412.
- [10] a) K. Abersfelder, D. Gueclue, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1643–1645; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1673–1675; b) K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114–4121.
- [11] a) Y. Heider, P. Willmes, D. Mühlhausen, L. Klemmer, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1939–1944; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1958–1964; b) A. Jana, I. Omlor, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9953–9956; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10112–10116; c) A. Jana, V. Huch, M. Repisky, R. J. F. Berger, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3514–3518; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3583–3588; d) K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, *327*, 564–566.
- [12] Y. Heider, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7104–7112.
- [13] a) L. Zborovsky, R. Dobrovetsky, M. Botoshansky, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18229–18232; b) D. Pinchuk, J. Mathew, A. Kaushansky, D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10258–10262; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10414–10418.
- [14] a) Y. Mizuhata, S. Fujimori, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4588–4592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4659–4663; b) S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 708–710.
- [15] S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17039–17045.
- [16] A. Jana, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 289–292; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 291–295.
- [17] C. B. Yildiz, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2017**, *36*, 3035–3042.
- [18] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12179–12182; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12401–12404.
- [19] a) J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, *24*, 1263–1268; b) Y. Liu, D. Ballweg, T. Müller, I. A. Guzei, R. W. Clark, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12174–12181; c) A. F. Richards, M. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10530–10531; d) J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5289–5295.
- [20] S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6284–6289.
- [21] H. Zhao, L. Klemmer, M. J. Cowley, M. Majumdar, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8399–8402.
- [22] H. Yasuda, V. L. Lee, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6352–6353.
- [23] A similar interaction energy of 21.5 kcal mol⁻¹ was calculated for $\pi_{CC} \rightarrow \pi_{CN}^*$ of a 1,2,3-triazole: H. Singh, A. Singh, J. M. Khurana, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1147*, 725–734.
- [24] L. Klemmer, Y. Kaiser, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12187–12195.
- [25] N. Akasaka, K. Fujieda, E. Garoni, K. Kamada, H. Matsui, M. Nakano, T. Iwamoto, *Organometallics* **2018**, *37*, 172–175.
- [26] Die Hinterlegungsnummern 2012954 (für [3-K(THF)]_n), 2012953 (für [3-K(18-c-6)]_n), 2012956 (für **4a**) und 2012955 (für **4b**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures

Manuskript erhalten: 8. Juli 2020

Veränderte Fassung erhalten: 11. September 2020

Akzeptierte Fassung online: 29. September 2020

Endgültige Fassung online: 26. Oktober 2020