

Organo-substituierte Silole durch zweifache Organoborierung von Di-1-alkynylsilanen

Roland Köster^{a*}, Günter Seidel^a, Jürgen Süß^b und Bernd Wrackmeyer^{b*}

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,
Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth

Eingegangen am 10. Dezember 1992

Key Words: Dialkynylsilanen, intermolecular 1,1-ethyloboration of / 1,1-Vinyloboration, intramolecular / 3-Borylsilole, protodeborylation of / (Ligand)transition metal, η^4 complexes of / Sandwich complex, cyclodiastereomers of / Siloles, boryl-organo-substituted

Organo-Substituted Siloles by Twofold Organoboration of Di-1-alkynylsilanes

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ [R = Me (**A**), Bu (**B**), *t*Bu (**C**), *i*Pent (**D**), Ph (**E**), Me_3Si (**F**)], prepared from Me_2SiCl_2 and $\text{MC}\equiv\text{CR}$ (M = Li, Na, K), react with Et_3B by 1,1-ethyloboration to form the organo-substituted siloles $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{BEt}_2)\text{C}(\text{Et})=\text{CR})$ (**1a-f**) in high yields with different reaction rates: $\text{F} > \text{B} \approx \text{D} > \text{A} > \text{C} > \text{E}$. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}i\text{Pent})(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**H**) and Et_3B give a 5:1 mixture of the two regioisomeric substituted siloles **2** and **2'**. — **1a** and **e** are deborylated with $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ or MeCO_2H

to **3a** and **e**, respectively. **1a** reacts with maleic anhydride to yield the [4+2] addition compound **4a**. With $(\text{OC})_5\text{Fe}$, $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, and $(\text{CDT})\text{Ni}$ the cycloracemic (ligand)transition metal η^4 -complexes $[(\text{OC})_3\text{Fe}-\mathbf{1a}$ (**5a**), $(\text{OC})_3\text{Fe}-\mathbf{3a}$ (**6a**), $\text{CpCo}-\mathbf{3a}$ (**7a**)] and the cyclodiastereomeric η^4, η^4 -complexes $\text{Ni}-(\mathbf{3a})_2$ (**8a/8a'**) are formed. All products were characterized by multinuclear NMR, including measurements of $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ and $J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$.

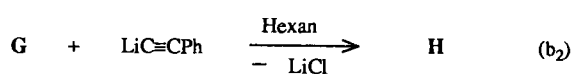
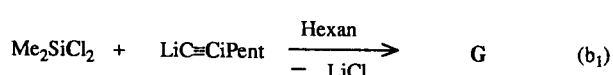
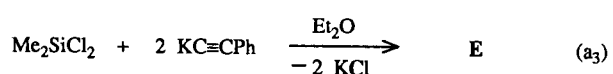
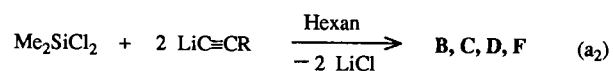
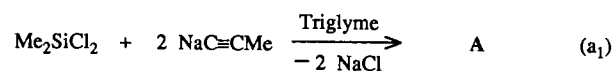
Silole sind attraktive Bausteine für die organische und metallorganische Synthese^[1]. Es gibt bisher jedoch kaum Methoden, die in hoher Ausbeute zu verschiedenartig substituierten Silolen führen. Die Organoborierung^[2] von Di-1-alkynylsilanen bietet sich hier an, nachdem bereits Stanole^[3], Plumbole^[4] und 2,5-Bis(trimethylstannyl)silole^[5] auf diesem Weg hergestellt wurden. Erste Versuche hatten gezeigt, daß Mono-1-alkynylsilane bei ca. 100 oder 130°C (im Autoklaven) mit Triethylboran (Et_3B) in gewünschter Weise reagieren^[6], und daß aus Et_3B mit Dimethyldi-1-propynylsilan in hoher Ausbeute 3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol (**1a**) gewonnen werden kann^[6a]. Nachfolgend berichten wir über die Synthese von Silolen, über ihre Protodeborylierung, die [4+2]-Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid (MSA) sowie über die Komplexbildung mit Übergangsmetall-Verbindungen. Der Einsatz eines Di-1-alkynyl-dimethylsilans mit unterschiedlich reaktiven 1-Alkynylresten wird verdeutlichen, daß die Bildung der Silole über die Organoborierung stufenweise erfolgt, in Analogie zu den Befunden für die schwereren Homologen^[3,4]. Als Di-1-alkynyl-dimethylsilane haben wir **A–F** und **H** verwendet.

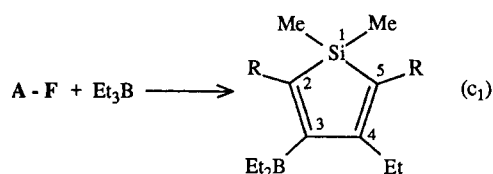
Die Verbindungen **A–F** konnten nach den Gl. (a₁) bis (a₃) aus Cl_2SiMe_2 und den Alkalimetall-1-alkinen $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (M = Li, Na, K; R = Me, Bu, *t*Bu, *i*Pent, Ph, SiMe_3) hergestellt werden. Verbindung **H** mit ungleichen 1-Alkynylresten wurde in zwei Schritten erhalten. Zunächst wurde nach Gl. (b₁) $\text{ClSiMe}_2-\text{C}\equiv\text{C}-i\text{Pent}$ (**G**) aus Cl_2SiMe_2 mit einem Äquivalent $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-i\text{Pent}$ gewonnen und dieses mit $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ nach Gl. (b₂) in **H** übergeführt.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$		
Bezeichnung	R	R
A	Me	Me
B	Bu	Bu
C	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
D	<i>i</i> Pent	<i>i</i> Pent
E	Ph	Ph
F	SiMe_3	SiMe_3
H	<i>i</i> Pent	Ph

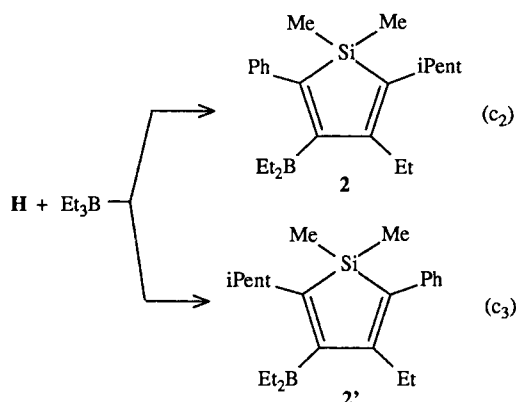
*i*Pent: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

G: $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SiC}\equiv\text{C}i\text{Pent}$

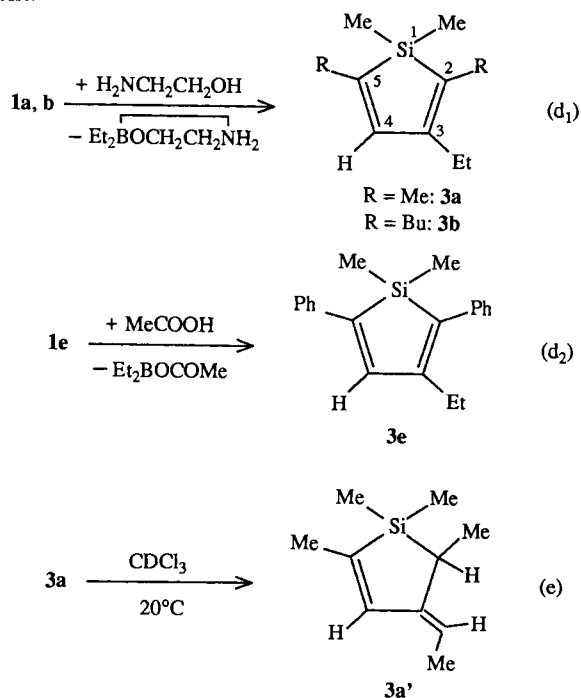




1	a	b	c	d	e	f
R	Me	Bu	tBu	iPent	Ph	SiMe ₃

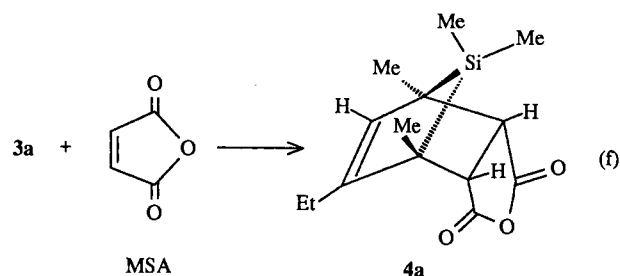


Die Dialkylsilane **A** und **E** bilden in unverdünntem siedendem Et_3B , die Verbindungen **B–D** sowie **F** und **H** in siedendem Toluol mit der ca. fünffachen Menge Et_3B nach Gl. (c₁) bzw. Gl. (c₂) und (c₃) mit 72–97% Ausbeute die substituierten Silole **1a–f** (aus **A–F**) bzw. ein (5:1)-Isomerenmisch der Silole **2** und **2'** (aus **H**). Die Phenylethynyl-Verbindung **E** reagiert bis zum Erreichen des vollständigen Umsatzes des Di-1-alkinylsilans deutlich langsamer (ca. 7 Tage) als die Propinyl-Verbindung **A** (ca. 24 h). In Toluol ist auch bei den Alkyl-1-alkinylsilanen mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß notwendig. Das chlorhaltige Monoalkinylsilan **G** reagiert während sechs Tagen in siedendem Triethylboran nicht.



Aus den Diethylboryl-substituierten Verbindungen **1a** und **1e** lassen sich durch Protodeborylierung^[7a] nach Gl. (d₁) und (d₂) in THF mit $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ^[7b] bzw. mit MeCO_2H die bei Raumtemperatur flüssigen borfreien Silole **3a** und **b** sowie das feste Silol **3e** präparativ leicht gewinnen. **3a** ist in CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil und lagert sich unter Allylisomerisierung nach Gl. (e) in das 1-Sila-2-cyclopenten **3a'** mit exocyclischer 4-Ethylidengruppe um. Das Isomere **3a'** läßt sich NMR-spektroskopisch im Gemisch leicht erkennen und eindeutig identifizieren.

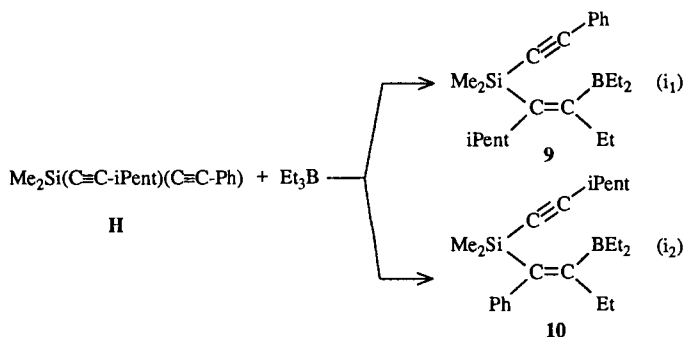
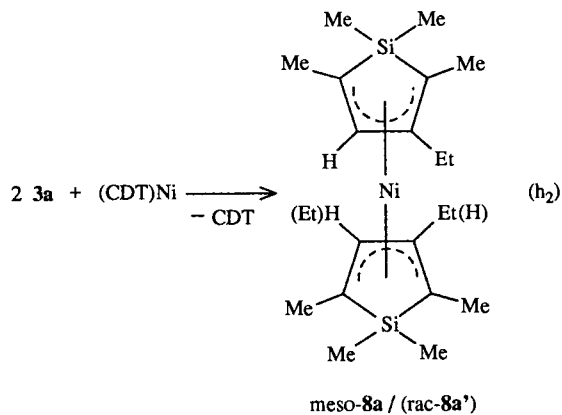
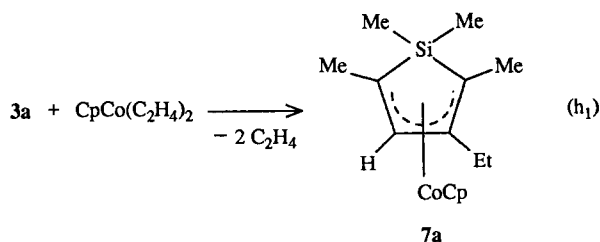
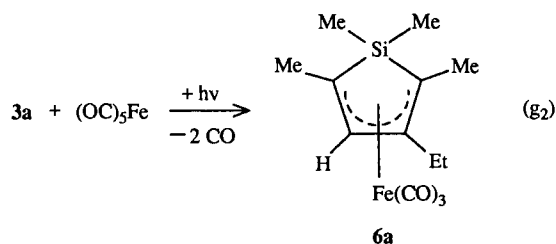
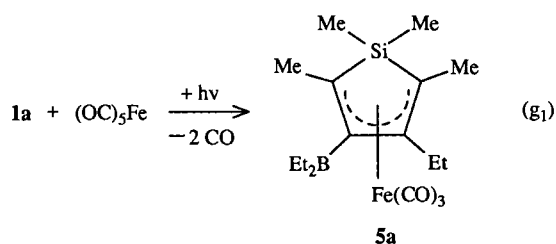
Mit MSA bildet sich aus dem Silol **3a** in Heptan unter [4+2]-Addition^[7c] nach Gl. (f) das feste *endo*-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en **4a** (Ausbeute ca. 80%).



Schließlich haben wir nach Gl. (g₁) und (g₂) das *S/R*-cycloenantiotop^[8] borylierte Silol **1a** sowie das *R/S*-cycloenantiotop^[8] borfreie Silol **3a** in Gegenwart von $(\text{OC})_3\text{Fe}$ im UV-Licht mit 70–80% Ausbeute in die $(\text{OC})_3\text{Fe}$ -komplexierten Racemate der Cycloantiotomere **5a** und **6a** übergeführt^[9]. Aus **3a** konnte ferner nach Gl. (h₁) mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Toluol bei Raumtemperatur das Racemat der cycloantiotomeren Cobaltverbindung **7a** mit 66% Ausbeute isoliert werden. Nach Gl. (h₂) stellten wir aus überschüssigem **3a** mit $(\text{CDT})\text{Ni}$ beim gelinden Erwärmen das *meso/rac*-Cyclodiastereomerenmisch **8a/8a'** mit 81% Ausbeute her. Bisher sind lediglich Sandwichkomplexe des Nickels und Chroms mit nichtcycloenantiotopem Silol-Liganden bekannt^[10].

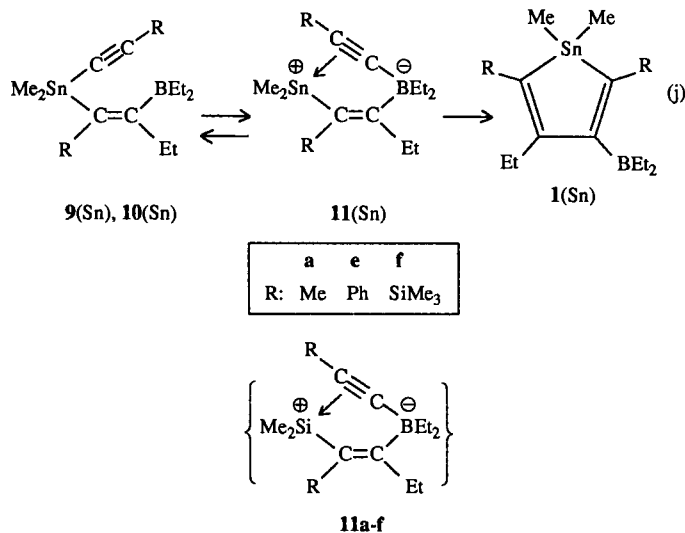
Beim Verfolgen der Et_3B -Reaktion nach der Gl. (c₁) mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie ergab sich für **A–F** eine Abstufung der Ethyloborierungsgeschwindigkeit in der Reihe der Substituenten $\text{R} = \text{Ph}$ (e) < *t*Bu (c) < Me (a) < *i*Pent (d) \approx Bu (b) < SiMe₃ (f). Da die Organoborierungen zum Silol zweistufig verlaufen, muß wie bei der Umsetzung von **H** mit Et_3B die Bildung des 2-Phenylregioisomer **2** gegenüber dem 5-Phenylisomer **2'** begünstigt sein. Wegen der im Vergleich zur $\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ -Gruppierung höheren Ethyloborierungsgeschwindigkeit der $\text{SiC}\equiv\text{CiPent}$ -Gruppierung wird das Alken-Derivat **9** nach $\text{Si}-\text{C}\equiv$ -Spaltung über die Borat-analoge Zwischenstufe entsprechend Gl. (i₁) gegenüber **10** nach Gl. (i₂) leichter gebildet werden. Die nachfolgende intramolekulare Vinyloborierung führt daher zum fünffach bevorzugten **2**. Unter den gewählten Konzentrations- und Temperaturbedingungen konnten keine Derivate vom Typ **9** und **10** beobachtet werden. Dies ist verständlich, da die intramolekulare 1,1-Vinyloborierung der Zwischenstufe bedeutend schneller ablaufen sollte als der erste inter-

molekulare Ethyloborierungsschritt der Di-1-alkinyldimethylsilane.



Die Organoborierung der zu A–F und H analogen Di-1-alkinyldimethylstannane führt, je nach Rest R, zu Stannolen 1(Sn) bzw. Dialkenylstannanen, 2,5-Bis(diethylboryl)-

stannolen oder auch zu 4-Bora-1-stanna-2,5-cyclohexadienen^[11,12]. Im Vergleich mit den Silanen sind bei den Di-alkinyldimethylstannanen die Geschwindigkeiten des inter- und intramolekularen Organoborierungsschritts deutlich größer. Da die Ethyloborierung der Di-1-alkinyldiorganostannane zu 1(Sn) bereits unter sehr milden Bedingungen einsetzt (oft schon bei -50°C), gelingt es, zwitterionische Intermediate des Typs 11(Sn) entsprechend Gl. (j) nachzuweisen^[3b,3e,3f,12]. Auch für die Ethyloborierung der Di-1-alkinyldimethylsilane nach den Gleichungen (c) schlagen wir derartige Verbindungen als kurzlebige Intermediate 11a–f vor.



NMR-Spektren

Die NMR-Daten sämtlicher Atome der Silol-Derivate sind mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang^[13], wobei die ^{13}C -NMR-Spektren die wertvollsten Informationen liefern. Die ^{13}C -NMR-Signale der Ring-Kohlenstoff-Atome und die ^{29}Si -NMR-Daten finden sich in Tab. 1. Die ^{29}Si -Satelliten-Signale entsprechend $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ und $^2J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ sowie die breiten ^{13}C -Resonanzsignale der borgebundenen Kohlenstoffe unterstützen die Zuordnung. In einigen Fällen (s. u.) wurden auch INADEQUATE-Experimente^[14] durchgeführt, um mit Hilfe der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ die Konnektivität der Kohlenstoffatome zu bestimmen.

Ein Vergleich der Daten in Tab. 1 für 1 mit Werten für entsprechende Stannole [$\delta^{13}\text{C}$, $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$, $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$]^[3] lehrt, daß in Silolen und Stannolen ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Auch der Trend der $\delta^{29}\text{Si}$ - und $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte stimmt überein. Bei den Silolen bewirkt die Präsenz von Me_3Si -Gruppen in 2,5-Stellung eine Entschirmung des ^{29}Si -Kerns im Ring (ca. 20 ppm), wengleich der Effekt bei $\delta^{119}\text{Sn}$ weitaus größer ist (ca. 120 ppm)^[3d]. Die relevanten ^{13}C -NMR-Signallagen in den borfreien Silol-Derivaten 3a und 3e sind gegenüber 1a und 1e nur wenig verschoben, sieht man von dem borsubstituierten C-3 in 1 und dem HC-4 in 3 ab. Dies ist zu erklären, wenn die Et_2B -Gruppe in 1 wie auch in 5a ($\delta^{11}\text{B} = 86\text{--}87$) im Mittel eine *or*-Stellung^[15] bevorzugt, in der beide CCB-Ebenen senkrecht zur C_4 -

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten^[a] der Ring-Kohlenstoff-Atome C-2, C-3, C-4 und C-5 und ^{29}Si -NMR-Daten für die Silol-Derivate 1–3 und 5–8

Verbindung Nr.	$\delta^{13}\text{C}$ [J($^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$)]				$\delta^{29}\text{Si}$ Si-1
	C-2	C-5	C-3	C-4	
1a	135.2 [65.9]	130.6 [68.7]	166.7 (br)	154.6 [11.0]	+ 6.3
1b	140.8 [64.1]	136.2 [68.2]	165.8 (br)	153.6 [10.7]	+ 5.2
1c	151.4 [64.1]	144.1 [67.5]	163.9 (br)	153.6 [11.7]	+ 7.0
1d	141.3 [65.9]	136.6 [68.8]	166.0 (br)	153.9 [9.8]	+ 5.4
1e	146.2	142.3	168.6 (br)	156.3 [9.8]	+ 8.1
1f	146.6 [44.5] [b]	138.4 [49.4] [c]	184.8 (br)	170.6 [8.6, 11.7] [d]	+ 27.8 [e]
2	143.6 [63.5]	139.4 [67.1]	169.2 (br)	154.6 [10.4]	+ 6.5
2'	139.7	144.0	165.6 (br)	155.9	+ 5.6
3a	129.6 [67.8]	140.0 [62.7]	151.9 [8.7]	143.4 [9.3]	+ 4.5
3b	135.2 [66.5]	145.3 [63.6]	152.1 [8.8]	142.8 [9.8]	+ 4.1
5a	64.1 [64.6]	60.0 [62.8]	110.4 (br)	115.1 [9.9]	+ 12.9
6a	63.5 [63.9]	60.0 [63.0]	111.4 [10.8]	90.6 [9.4]	+ 11.4
7a	48.8 [66.4]	47.5 [65.8]	102.4 [11.0]	83.8 [9.2]	- 8.3
8a/8a' [f]	86.1 [g] [66.0]	77.8 [g] [64.0]	115.4 [11.1]	100.7 [9.2]	- 6.2 [h]
	82.0 [66.6]	77.6 [68.5]	114.0 [9.8]	97.7 [9.2]	- 6.7
	80.5 [68.3]	72.9 [66.0]	110.2 [11.8]	97.1 [9.2]	- 7.1
	78.8 [64.7]	71.2 [66.6]	109.9 [9.2]	94.4 [9.1]	- 7.8

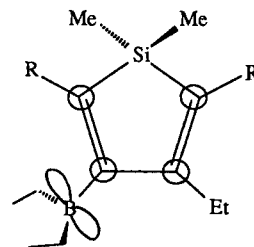
[a] Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ in Hz; (br) kennzeichnet das breite ^{13}C -Resonanzsignal eines borgebundenen Kohlenstoffatoms. – [b] $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ = 63.1 Hz. – [c] $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ = 62.1 Hz. – [d] Keine Zuordnung für Kopplung zu $^{29}\text{Si}_{\text{SiMe}_2}$ oder $^{29}\text{Si}_{\text{SiMe}_3}$. – [e] $\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3) = -11.1$ ($^2J_{\text{SiSi}} = 10.8$ Hz); $\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_2) = -11.5$ ($^2J_{\text{SiSi}} = 10.8$ Hz). – [f] In $[\text{D}_8]$ Toluol bei -10°C . – [g] Keine Zuordnung zu C-2 oder C-5. – [h] Keine Zuordnung zwischen ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signalen.

Ebene im Silol stehen. Die Diastereotopie der CH_2B -Protonen, z. B. in **1f** ($\delta^1\text{H} = 1.40; 1.35$) bei Raumtemperatur, folgt aus der gehinderten Rotation um die BC^3 -Bindung. Bei dieser Anordnung sind $\text{CB}(\text{pp})\pi$ -Bindungsanteile in **1** minimal, und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden von der Et_2B -Gruppe lediglich durch σ -Wechselwirkungen beeinflusst^[15]. Auch die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte von **1a** und **3a** sind nur wenig verschieden.

Das aus **3a** entstehende Isomer **3a'** läßt sich im Gemisch NMR-spektroskopisch gut nachweisen, z. B. an Hand der Schlüsselsignale $\delta^1\text{H} = 5.28$, $\delta^{13}\text{C} = 116.8$ und $\delta^{29}\text{Si} = 14.4$.

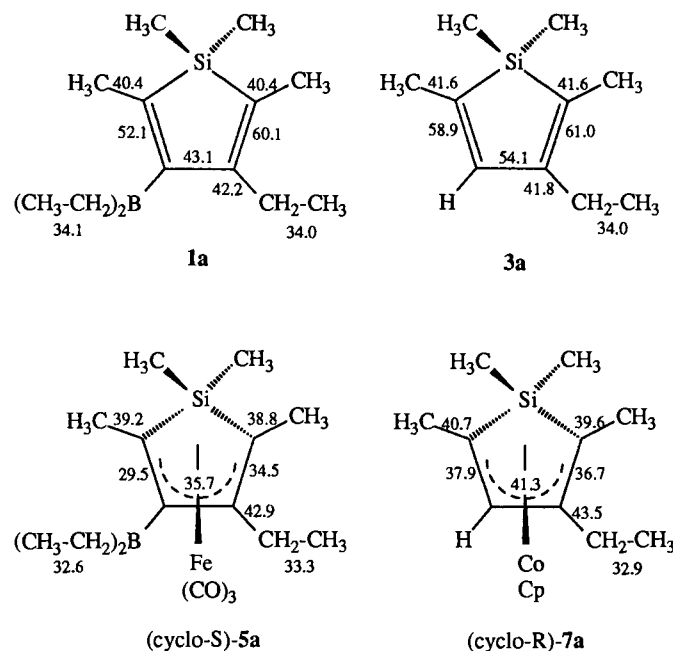
Die Bindung des Alkadien-Systems an das jeweilige Übergangsmetall-Fragment in **5a**–**8a** wird durch die NMR-Daten eindrucksvoll belegt. Die Änderung der Abschirmung

der ^{13}C -Kerne in Abhängigkeit von ihrer Stellung und vom Übergangsmetall-Fragment folgt den Befunden für zahlreiche andere Alkadiene^[16].



or-Et₂B-Gruppe in 1

Von den vier Verbindungen **1a**, **3a**, **5a** und **7a** wurden ^{13}C -NMR-Spektren mit der INADEQUATE-Pulssequenz^[14] aufgenommen, um die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ zu bestimmen. Aus den Werten folgt der beträchtliche Einfluß elektropositiver Liganden^[17,18], insbesondere des Borylsubstituenten, auf die Größe von $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$. Hinzu kommt der Einfluß der π -Komplexierung, der bekanntlich^[19] zu einer Minderung der Größe von $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ führt.

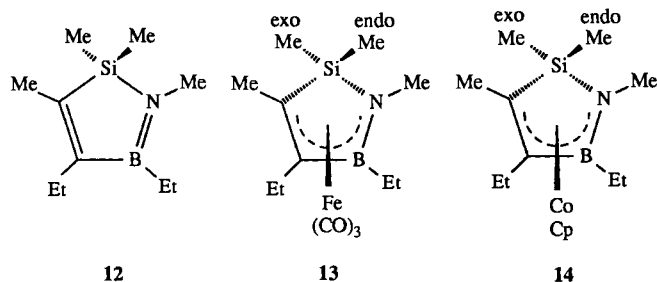


Kopplungskonstanten $J^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ in den Silolderivaten **1a**, **3a**, **5a** und **7a**

Bemerkenswert sind auch die Unterschiede in den Kopplungskonstanten $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ für die *exo*- und *endo*-ständigen SiCH_3 -Gruppen und die Änderungen der $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte in den Komplexen gegenüber den freien Silolen. Die kleineren $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ -Werte werden jeweils der Methylgruppe zugeschrieben, die eine quasi-axiale Position (*endo*) am komplexierten Ring einnimmt, während für die quasi-äquatoriale (*exo*) Methylgruppe ein höherer „s-Charakter“ des $\text{Si}-\text{C}$ -Hybridorbitals den jeweils größeren Wert bedingt. Mittels zweidimensionaler (2D) heteronuklearer ($^{13}\text{C}/^1\text{H}$) Verschie-

bungskorrelationen^[20] läßt sich beweisen [Vergleich der Vorzeichen von $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H}_{\text{Me}})$ und $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$]; die Größe von $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H}_{\text{Me}})$ ändert sich kaum und wird in Übereinstimmung mit zahlreichen Literaturwerten^[21] als positiv angenommen, daß beide Kopplungskonstanten gleiches Vorzeichen [< 0 ; reduzierte Kopplungskonstanten $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) > 0$] besitzen.

Obwohl in **5a**–**8a** keine Metall-Silicium Bindungen vorliegen, wird $\delta^{29}\text{Si}$ stark von der Art des Metalls beeinflusst, so daß z. B. für **6a** eine Entschirmung ($\Delta^{29}\text{Si} = +6.9$), für **7a** dagegen eine Abschirmung ($\Delta^{29}\text{Si} = -12.8$) des ^{29}Si -Kerns im Vergleich mit **3a** resultiert. Über die Komplexbildung von 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolen wie z. B. von Verbindung **12**, die den Silolen nach Substitution einer C=C durch eine N=B-Einheit entsprechen, liegt umfangreiches NMR-spektroskopisches Datenmaterial vor^[22]. Auch dort findet man beträchtliche Unterschiede für die $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ -Werte, jedoch werden solch extreme Werte wie hier für **7a** [$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}}) = 37.4$ und 58.4 Hz] nicht erreicht. Für den $(\text{OC})_3\text{Fe}$ -Komplex **13** beträgt $\Delta^{29}\text{Si} = +9.6$ ^[22] und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie für **6a** (6.9), während die Erhöhung der Abschirmung für den entsprechenden CpCo-Komplex **14** geringer ausfällt ($\Delta^{29}\text{Si} = -5.3$) als hier (-12.8).



	12	13	14
$\delta^{29}\text{Si}$	13.6	23.2	8.3
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3\text{Si})$	-4.0	3.9, -4.5	3.2, -2.6
$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ [Hz]	52.0	47.8, 57.8	44.9, 58.3

J. S. und B. W. danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Volkswagen-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in zuvor ausgeheizten Glasgefäßen unter Argon durchgeführt. – C-, H-, B-, Co-, Fe-, Ni- und Si-Werte: Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – DSC^[23]: Du Pont 9900. – IR^[24]: Nicolet 7000. – GC^[25]: Sichromat 1 (Siemens); Bedingungen zur Trennung der Produkte aus **H** (2,2'): KS PS240 (stat. Phase: Methylsiloxan; Trägergas: He). – MS^[26]: EI-MS-Analysen (70 eV): Finnigan MAT CH5 für flüssige und feste Proben. – ^1H -NMR^[27a]: Bruker AC 200. – ^{11}B -NMR: AC 200^[27a] (64.2 MHz) und Bruker AM 500^[27b] (160.5 MHz), $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ extern. – ^{13}C -NMR^[27a]: Bruker AC 200 (50.3 MHz), AMX 400 (100.6 MHz), Me_4Si extern. – ^{29}Si -NMR^[27b]: Me_4Si extern. – Belichtungsapparat^[28]: Hg-Mittel/Hochdrucklampe HPK 125 WIL, Philips.

Ausgangsverbindungen: $\text{MC} \equiv \text{CR}$ [M = Li, R = Bu^[29], tBu^[29], iPent^[29], Ph^[29], SiMe₃^[29]; M = Na, R = Me^[30a], M = K,

R = Ph^[30b], Et₃B^[31], CpCo(C₂H₄)₂^[32], (CDT)Ni^[33] und **1a**^[6a] wurden nach Literaturangaben hergestellt. – Bezogen wurden Cl₂SiMe₂ (Bayer), 2-Aminoethanol (Merck), MeCO₂H (Riedel), MSA (Aldrich) sowie (OC)₃Fe (BASF). Die Lösungsmittel Pentan, Hexan, Heptan, Paraffin, CD₂Cl₂, CDCl₃, Et₂O, Monoglyme (DME), Triglyme, THF, [D₈]THF, [D₆]Benzol, Toluol und [D₈]Toluol wurden vor Gebrauch vollständig entwässert und unter Argon aufbewahrt.

1-Alkynylsilane

Dimethyl-di-1-propinylsilan (A): 71.43 g (0.55 mol) Cl₂SiMe₂ tropft man in ca. 5 h zu der auf 100°C erhitzten, gut gerührten Suspension aus 71.1 g (1.15 mol) NaC≡CMe in 700 ml Triglyme. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei ca. 100°C wird A i. Vak. (0.001 Torr/Bad ≤ 50°C) in eine Kühlfalle (–20°C) verdampft. Die Rektifikation liefert 63.8 g (85%) 97.9proz. (GC) A mit Sdp. 70°C/12 Torr. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2170$ (vs), 2030 (w) cm⁻¹ (C≡C). – MS, *m/z* (%): 136 [M⁺] (14), 121 (100), 93 (7), 67 (22). – ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.77$ (CH₃C≡), 0.14 (CH₃Si). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 103.2$ (≡CMe), 80.5 (*J*_{SiC} = 98.6 Hz, ≡CSi), 4.3 (CH₃C≡), 0.1 (*J*_{SiC} = 62.5 Hz, CH₃Si).

C₈H₁₂Si (136.3) Ber. C 70.49 H 8.87 Si 20.60
Gef. C 70.84 H 8.70 Si 20.45

Di-1-hexinyl-dimethylsilan (B): Bei Raumtemp. werden zu einer gut gerührten Suspension von 8.81 g (0.1 mol) LiC≡CBu in 50 ml Hexan rasch 6.45 g Cl₂SiMe₂ getropft. Die Mischung wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Hexans i. Vak. liefert die fraktionierende Destillation 8.4 g (76%) B mit Sdp. 110°C/15 Torr. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2180$ (vs) cm⁻¹ (C≡C). – MS, *m/z* (%): 205 [M⁺ – Me] (100), 149 (30), 139 (30), 133 (90), 57 (18), 43 (20). – ^1H -NMR (C₆D₆): $\delta = 1.99$ t (CH₂C≡), 1.25 m, 1.24 m (CH₂CH₂), 0.72 t (CH₃), 0.15 s (CH₃Si). – ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 107.8$ (*J*_{SiC} = 20.2 Hz, ≡CCH₂), 82.1 (*J*_{SiC} = 100.3 Hz, ≡CSi), 22.2, 30.9, 19.8 (CH₂), 13.8 (CH₃), 1.1 (*J*_{SiC} = 61.0, CH₃Si). – ^{29}Si -NMR (C₆D₆): $\delta = -41.9$.

Dimethylbis(3,3-dimethyl-1-propinyl)silan (C): Hergestellt analog B aus LiC≡CtBu und Me₂SiCl₂ (2:1) mit ca. 80% Ausb.; Sdp. 90°C/15 Torr. – IR: $\tilde{\nu} = 2204$ (w), 2159 (vs) cm⁻¹ (C≡C). – MS, *m/z* (%): 220 [M⁺] (50), 205 (100), 163 (45), 139 (20), 43 (10). – ^1H -NMR (C₆D₆): $\delta = 1.04$ s (Me), 0.18 s (CH₃Si). – ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 115.8$ (*J*_{SiC} = 19.1 Hz, ≡CC), 80.0 (*J*_{SiC} = 99.2 Hz, ≡CSi), 28.2 (≡CC), 30.7 (CH₃), 1.5 (*J*_{SiC} = 62.1 Hz, CH₃Si). – ^{29}Si -NMR (C₆D₆): $\delta = -41.4$.

Dimethylbis(5-methyl-1-hexinyl)silan (D): Hergestellt aus LiC≡CiPent und Cl₂SiMe₂ (2:1) analog B mit ca. 75% Ausb.; Sdp. 110°C/15 Torr. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2180$ (vs) cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 233 [M⁺ – Me] (100), 191 (20), 177 (25), 153 (45), 95 (10), 43 (12). – ^1H -NMR (C₆D₆): $\delta = 1.99$ t (≡C–CH₂), 1.50 m (CH), 1.20 m (CH₂), 0.71 d (CH₃), 0.24 s (CH₃Si). – ^{13}C -NMR (C₆D₆): $\delta = 108.0$ (*J*_{SiC} = 19.5 Hz, ≡CCH₂), 82.1 (*J*_{SiC} = 99.2 Hz, ≡CSi), 37.7 (CH), 18.2, 27.4 (CH₂), 22.3 (CH₃), 1.2 (*J*_{SiC} = 61.6 Hz, CH₃Si). – ^{29}Si -NMR (C₆D₆): $\delta = -41.8$.

C₁₆H₃₂Si (252.5) Ber. C 77.34 H 11.36 Gef. C 77.55 H 11.17

Dimethylbis(phenylethinyl)silan (E): Eine Lösung von 6.84 g (53 mmol) Cl₂SiMe₂ in 10 ml Et₂O tropft man in 15 min zu 14.58 g (104 mmol) KC≡CPh in 140 ml Et₂O (Temperaturanstieg auf 27°C). Nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 7.71 g (99%) KCl ab, engt i. Vak. (14 Torr) ein und nimmt den festen Rückstand in Pentan auf. Beim langsamen Abkühlen auf –78°C kristallisiert E aus. Nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man

8.71 g (64%) braungelbes **E** mit Schmp. 76–79°C [DSC: 78°C; $U = 179^\circ\text{C}$ (endo)]. – MS, m/z (%): 260 [M^+] (24), 245 (100), 202 (7), 129 (27). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.5$ (4H), 7.3 (6H), 0.52 (SiMe₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = [122.6$ (i), 132.0 (o), 128.2 (m), 128.8 (p), (Ph)], 105.9 (CPh), 90.6 ($\equiv\text{CSi}$, $J_{\text{SiC}} = 97.0$ Hz), 0.5 (SiMe₂, $J_{\text{SiC}} = 61.9$ Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Si}$ (260.3) Ber. C 83.06 H 6.15 Si 10.79
Gef. C 83.28 H 6.12 Si 10.55

Dimethylbis(trimethylsilyl)ethinylsilan (F)^[34]: Herstellung analog **B** aus $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ und Me_2SiCl_2 im Verhältnis 2:1 mit 78% Ausb. als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 115°C/15 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.23$ s (Me₂Si), 0.01 s (Me₃Si). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 115.2$ ($^1J_{\text{SiC}} = 76.3$, $^2J_{\text{SiC}} = 15.2$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$), 110.1 [$^1J_{\text{SiC}} = 90.0$, $^2J_{\text{SiC}} = 12.7$ Hz, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C})_2$], 0.6 [$^1J_{\text{SiC}} = 61.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], -0.2 [$^1J_{\text{SiC}} = 56.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -18.4$ (SiMe₃), -42.4 (SiMe₂).

Chlordimethyl(5-methyl-1-hexinyl)silan (G) und D: Bei Raumtemp. versetzt man die Lösung von 12.9 g (0.10 mol) Cl_2SiMe_2 in 50 ml Hexan rasch mit einer Suspension von $\text{LiC}\equiv\text{Cipent}$ (5.1 g) in 100 ml Hexan. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird filtriert und Hexan sowie überschüssiges Cl_2SiMe_2 i. Vak. entfernt. Die fraktionierende Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) liefert zunächst 5.1 g (54%) farbloses, hydrolyseempfindliches, flüssiges **G** vom Sdp. 87°C/15 Torr. Als zweite Fraktion wird **D** erhalten. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2182$ (vs) cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.01$ t ($\equiv\text{CCH}_2$), 1.50 m (CH), 1.22 m (CH_2), 0.72 d (CH_3), 0.36 s (CH_3Si). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 110.4$ ($^2J_{\text{SiC}} = 22.3$ Hz, $\equiv\text{CCH}_2$), 81.1 ($^1J_{\text{SiC}} = 106.8$ Hz, $\equiv\text{CSi}$), 37.4 (CH), 18.0, 27.5 (CH_2), 22.3 (CH_3), 4.1 ($^1J_{\text{SiC}} = 64.9$ Hz, CH_3Si). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.1$.

Dimethyl(5-methyl-1-hexinyl)(phenylethinyl)silan (H): Zu einer Lösung von 5.1 g (27 mmol) **G** in 20 ml Hexan werden bei Raumtemp. rasch 70 ml einer Suspension von 3.8 g (35 mmol) $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ in Hexan getropft. Nach 15stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung in ca. 2 h mit 100 ml wäßriger 1 M NH_4Cl -Lösung versetzt und mit Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigte organische Phase trocknet man mit Na_2SO_4 , entfernt das Hexan und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Man erhält 3.6 g (52%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 93°C/0.001 Torr. – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2180$ (vs), 2165 (vs) cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – MS, m/z (%): 254 [M^+] (8), 239 (100), 198 (18), 183 (16), 159 (24), 129 (12), 43 (4). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.31$ m, 6.98 m (C_6H_5), 2.01 t ($\equiv\text{CCH}_2$), 1.49 m (CH), 1.20 (CH_2), 0.68 d (CH_3), 0.34 s (CH_3Si). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 109.1$ ($^2J_{\text{SiC}} = 20.2$ Hz, $\equiv\text{CCH}_2$), 105.9 ($^2J_{\text{SiC}} = 19.6$ Hz, $\equiv\text{CPh}$), 91.7 ($^1J_{\text{SiC}} = 96.5$ Hz, $\text{PhC}\equiv\text{CSi}$), 81.4 ($^1J_{\text{SiC}} = 100.2$ Hz, $\text{iPentC}\equiv\text{CSi}$), 123.2 (PhC^1), 132.2 ($\text{PhC}^{2,6}$), 128.9 ($\text{PhC}^{3,5}$), 128.5 (PhC^4), 37.5 (CH), 18.2, 27.4 (CH_2), 22.3 (CH_3), 0.9 ($^1J_{\text{SiC}} = 62.1$ Hz, CH_3Si). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -40.5$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Si}$ (254.45) Ber. C 80.25 H 8.72 Gef. C 80.91 H 9.10

Produkte 1–8

a) Aus **A** mit Et_3B (**1a**, **3a**, **4a**, **5a**, **6a**, **7a** und **8a/8a'**)

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol (1a)^[6a]: 24.78 g (182 mmol) **A** und 49.19 g (501 mmol) Et_3B erhitzt man 24 h unter Rückfluß und entfernt danach das überschüssige Et_3B i. Vak. (10 Torr). Man erhält 38.7 g (97%) 96.5proz. (GC) **1a** mit Sdp. 40°C/0.001 Torr. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 87.5$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta = 24.3$ (CH_2C^4), 22.8, 9.5 (EtB), 16.2 (CH_3C^5), 14.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^4$), 12.9 (CH_3C^2), -4.6 ($J_{\text{SiC}} = 47.2$ Hz, Me_2Si), weitere $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{29}\text{Si}$ -Daten in Tab. 1.

3-Ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol (3a) und 2,2-Diethyl-1,3,2-oxazoniaboratolan: Die Lösung von 16.81 g (275 mmol) 2-Aminoethanol in 15 ml THF tropft man in ca. 45 min zur gerührten Lösung von 64.47 g (275 mmol) **1a**^[6a] in 150 ml THF (stark exotherm). Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird alles Leichtflüchtige i. Vak. (10 Torr) entfernt. Man erhält 40.6 g (89%) 98proz. (GC) **3a** mit Sdp. 27–29°C/0.001 Torr und 35.1 g (99%) festes $\text{Et}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ als Rückstand. – **3a**: IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1595$ cm^{-1} (HC=); 1535 (C=C). – MS, m/z (%): 166 [M^+] (78), 151 (73), 137 (20), 123 (32), 109 (20), 97 (18), 83 (22), 73 (57), 59 (100), 43 (34). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.42$ (HC⁴, $^4J = 1.8$ Hz), 2.22 (CH_2C^3), 1.91 (CH_3C^5), 1.78 (CH_3C^3), 1.03 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^3$), 0.14 (Me_2Si). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.9$ (CH_2C^3), 17.0 (CH_3C^5), 13.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^3$), 12.3 (CH_3C^2), -5.5 (Me_2Si , $J_{\text{SiC}} = 48.7$ Hz), weitere $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{29}\text{Si}$ -Daten in Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}$ (166.3) Ber. C 72.22 H 10.88 Si 16.90
Gef. C 72.15 H 10.75 Si 16.91

$\text{Et}_2\text{BOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$: MS, m/z (%): 129 [M^+] (1), 100 (64), 44 (100), 30 (64). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.95$ (NH_2), 3.81 (CH_2O), 2.90 (CH_2N), 0.23 (CH_2B), 0.75 (CH_3). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.0$ ($h_1 = 300$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 62.5$ (CH_2O), 41.9 (CH_2N), 12.3 (CH_2B), 9.5 (CH_3).

(Z/E)-4-Ethyliden-1,1,2,5-tetramethyl-1-sila-2-cyclopenten (3a'): Bei Raumtemp. wandelt sich **3a** in CDCl_3 (im Licht) langsam in **3a'** um (neue NMR-Signale): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.98$ (H^3), 5.28 (q, H^4), 1.94 (Me^2), 1.78 (Me^4), 1.65 (H^5), 1.12 (Me^5), 0.13, 0.09 (Me_2Si). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 147.3$ (C^4), 144.2 (C^2 , $^1J_{\text{SiC}} = 59.0$ Hz), 142.0 (C^3 , $^1J_{\text{SiC}} = 7.0$ Hz), 116.8 (C^4), 23.8 (C^5 , $^1J_{\text{SiC}} = 54.8$), 17.6 (Me^4), 15.0 (Me^5), 13.7 (Me^2), -2.9 (MeSi , $J_{\text{SiC}} = 49.9$), -5.8 (MeSi , $J_{\text{SiC}} = 48.6$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +14.4$.

endo-8-Ethyl-1,7,10,10-tetramethyl-4-oxa-10-silatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-dec-8-en-3,5-dion (4a): Zur Suspension von 1.04 g (10.6 mmol) MSA in 25 ml Heptan gibt man rasch 2.18 g (13.1 mmol) **3a** (Temperaturanstieg auf 45°C). Die zunächst voluminöse Suspension bildet nach 90min. Erhitzen unter Rückfluß eine farblose, klare Lösung, aus der **4a** beim langsamen Abkühlen auskristallisiert. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man 2.21 g (79%) weißes **4a** mit Schmp. 149–151°C. – MS, m/z (%): 264 [M^+] (20), 249 (1), 236 (32), 221 (48), 207 (24), 192 (57), 177 (100), 163 (31), 147 (35), 133 (73), 132 (64), 119 (59), 91 (27), 75 (64), 59 (74), 43 (55). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.59$ (HC⁹, $^4J = 2.0$ Hz), 3.33 (HC^{2,6}), 2.02 (H_2CC^8), 1.42, 1.41 ($\text{CH}_3\text{C}^{1,7}$), 0.98 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^8$), 0.12, 0.03 (Me_2Si). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.2$, 172.1 (C=O), 149.2 (C^8CH_2), 126.4 (C^9H), 52.4, 52.0 (HC^{2,6}), 42.7, 39.0 ($\text{C}^{1,7}$), 22.6 (CH_2C^8), 14.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^8$), 12.0, 11.2 ($\text{CH}_3\text{C}^{1,7}$); -4.8 , -10.1 (Me_2Si).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$ (264.4) Ber. C 63.62 H 7.64 Si 10.63
Gef. C 63.42 H 7.81 Si 10.69

cyclo-R,S-Tricarbonyl-[\eta⁴-3-(diethylboryl)-4-ethyl-1,2,5-tetramethylsilol]eisen (5a): 2.32 g (9.9 mmol) **1a**^[6a] und 2.17 g (11.1 mmol) (OC)₂Fe in 70 ml THF entwickeln beim UV-Belichten in 6 h 355 ml (73%) CO (nach 1 h 200 ml, 3 h 310 ml). Die dunkelbraune, leicht viskose Flüssigkeit (Oligomerisation von THF) wird i. Vak. (14 Torr) weitgehend eingeeengt. Man extrahiert **5a** mit Pentan aus dem schleimigen Rückstand. Nach Einengen der Lösung i. Vak. (14 Torr) sublimieren 2.77 g (74%) braungelbes, wachsartiges **5a** (Bad: 40–60°C/0.001 Torr). – MS, m/z (%): 374 [M^+] (11), 346 (22), 318 (29), 290 (100), 262 (45). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.26$, 2.06 (CCH_2CH_3), 1.61, 1.33 (BCH₂), 1.20, 1.08 ($\text{CH}_3\text{C}^{2,5}$), 1.05 (BCH₂CH₃), 0.85 (CCH_2CH_3), 0.57, -0.14 (Me_2Si). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 86.9$ ($h_1 = \text{ca. } 600$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta =$

214.3 (CO), 25.9 (CH₂B), 22.5 (CH₂C⁴), 18.0 (CH₃C²), 16.3 (CH₃CH₂C⁴), 14.3 (CH₃C⁵), 9.7 (CH₃CH₂B), [5.6 (*J*_{SIC} = 40.1 Hz), -2.8 (55.8) (Me₂Si)], weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten Tab. 1.

C₁₇H₂₇BFeO₃Si (377.2)

Ber. C 54.14 H 7.21 B 2.86 Fe 14.82 Si 7.45

Gef. C 54.85 H 7.36 B 2.78 Fe 14.66 Si 7.30

cyclo-R,S-Tricarbonyl(η⁴-3-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol)eisen (6a): 1.82 g (10.9 mmol) **3a** und 2.34 g (11.9 mmol) (OC)₃Fe in 70 ml THF entwickeln beim 3stdg. Belichten 370 ml (76%) CO. Von der dunkelbraunen Lösung entfernt man THF i. Vak. (14 Torr) und sublimiert (Bad: 30–50°C/0.001 Torr) 2.33 g (70%) braungelbes, wachsartiges **6a**, das bei ca. -50°C kristallisiert (DSC: Schmp. 79.6°C). – MS, *m/z* (%): 306 [M⁺] (14), 278 (29), 250 (43), 222 (100), 200 (32), 206 (45). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.80 (HC⁴), 2.17, 2.00 (CH₂C³), 1.16 (CH₃C⁵), 1.13 (CH₃C²), 0.97 (CH₃CH₂C³), 0.52, -0.27 (Me₂Si). – ¹³C-NMR (CDCl₃, [D₈]Toluol, -50°C): δ = 213.9 (CO), 22.6 (CH₂C³), 17.4 (CH₃C²), 14.3 (CH₃C⁵), 15.2 (CH₃CH₂C³), [5.4 (*J*_{SIC} = 40.9 Hz, *exo*), -3.2 (57.6, *endo*) (Me₂Si)], weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

C₁₃H₁₈FeO₃Si (306.3) Ber. C 50.96 H 5.91 Fe 18.23 Si 9.17

Gef. C 50.20 H 5.87 Fe 18.61 Si 9.42

cyclo-R,S-(η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁴-3-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol)cobalt (7a): 0.72 g (4.0 mmol) CpCo(C₂H₄)₂ und 0.83 g (4.99 mmol) **3a** in 10 ml Toluol entwickeln bei Raumtemp. sehr langsam, bei ca. 55°C in 20 min, 129.7 Nml (72%) C₂H₄. Nach Einengen sublimieren bei 20–40°C/0.001 Torr 0.77 g (66%) dunkelrotes, wachsartiges **7a**. – MS, *m/z* (%): 290 [M⁺] (35), 275 (100). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.92 (HC⁴), 4.43 (Cp), 2.39 (H₂CC³), 1.29 (CH₃CH₂C³), 1.06 (CH₃C^{2,5}), 0.86, -0.13 (Me₂Si). – ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -50°C): δ = 80.2 (Cp), 23.1 (CH₂C³), [18.4, 15.4 (CH₃C^{2,5})], 14.9 (CH₃CH₂C³), [4.4 (*exo*; *J*_{SIC} = 37.4 Hz), -1.2 (*endo*; 58.4), (Me₂Si)], weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

C₁₅H₂₃CoSi (290.4) Ber. C 62.05 H 7.99 Co 20.28 Si 9.68

Gef. C 61.95 H 7.88 Co 20.38 Si 9.72

rac,meso-Bis(η⁴-3-ethyl-1,1,2,5-tetramethylsilol)nickel-Isomere (8a, 8a'): 4.16 g (25 mmol) **3a** gibt man bei Raumtemp. zu 1.32 g (6.0 mmol) (CDT)Ni (Wärmetönung). Die gelbbraune Lösung wird ca. 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend ca. 2 h auf 70–80°C erwärmt. Man erhält eine dunkelrote Lösung, aus der beim Abkühlen **8a/8a'** ausfällt. Im Vak. (0.001 Torr, Bad ≤ 80°C) entfernt man 3.1 g Gemisch von CDT (ber. 0.97 g) und überschüssigem **3a** (ber. 2.16 g). Aus dem Rückstand lassen sich 1.9 g (81%) dunkelrotes **8a/8a'**-Gemisch (¹H-, ¹³C-NMR) mit Sdp. 83–87°C/0.001 Torr abdestillieren. – MS, *m/z* (%): 390 [M⁺] (59), 224 [M⁺ - **3a**] (100). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = [5.00, 4.68, 4.85, 4.40 (HC⁴)], 2.45–1.7 (CH₂C³), 1.68, 1.61, 1.580, 1.577, 1.57, 1.51, 1.45, 1.25 (CH₃C^{2,5}), 1.13, 1.11, 1.03 (1:1:2, CH₃CH₂C³), 0.32, 0.31, 0.26, 0.25 (*exo*-SiCH₃), -0.027, -0.034, -0.05 (1:1:2, *endo*-SiCH₃). – ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -50°C), Gerüst-C- und Si-Atome: Tab. 1.

C₂₀H₃₆NiSi₂ (391.5) Ber. C 61.35 H 9.27 Ni 14.99 Si 14.36

Gef. C 61.35 H 8.50 Ni 14.83 Si 15.25

b) Aus **B**, **C**, **D**, **F**, **H** (**1b**, **3b**, **1c**, **1d**, **1f**, **2** und **2'**)

2,5-Dibutyl-3-(diethylboryl)-4-ethyl-1,1-dimethylsilol (1b): Eine Lösung von **B** (2.92 g, 10 mmol) in 20 ml Toluol wird mit 4.9 g (50 mmol) Et₃B versetzt und 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem Et₃B und Toluol i. Vak. bleiben 3.83 (98%) reines, öliges **1b** (NMR: >95%) zurück. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.25 t, 2.04 t (CH₂C², CH₂C⁵), 2.03 q (CH₂C⁴), 1.30 m (CH₂CH₂), 0.90 t (CH₃), 0.90 t (CH₃), 1.13 q, 1.00 t (CH₃CH₂B), 0.19 s (CH₃Si). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 86.7. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 33.7, 33.1, 32.2, 28.3, 13.8, 13.7 (BuC², BuC⁵), 24.1, 13.9 (EtC⁴), 22.3 (br.), 8.7 (EtB),

-3.3 (¹*J*_{SIC} = 47.3 Hz, CH₃Si), weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

2,5-Dibutyl-4-ethyl-1,1-dimethylsilol (3b): Wird unter den gleichen Bedingungen wie **3a** hergestellt: 4.0 g (12.6 mmol) **1b** ergeben 2.55 g **3b** (81%) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 80°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.44 t (HC⁴), ⁴*J*_{HH(CH₂C⁵)} = 1.7, ³*J*_{SiH} = 13.2 Hz; 2.32 m, 2.28 m, 1.45 m, 1.42 m, 1.32 m, 1.29 m, 0.90 t, 0.90 t (BuC², BuC⁵); 2.19 q, 1.00 t (EtC³); 0.19 s (CH₃Si). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 32.9, 32.6, 23.1, 14.3 und 28.7, 33.5, 23.3, 14.2 (BuC⁵, BuC²); 23.6, 13.6 (EtC³); -3.6 (CH₃Si, ¹*J*_{SIC} = 47.9 Hz), weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

2,5-Di-tert-butyl-3-(diethylboryl)-4-ethyl-1,1-dimethylsilol (1c): Aus **C** (Herstellung und Ausb. analog **1b**): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.99 q (CH₂C⁴), 1.19 s, 1.01 s (tBuC², tBuC⁴), 1.35 q, 1.02 t (EtB), 0.96 t (CH₃), 0.33 s (CH₃Si). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 86.7. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 36.0, 35.1, 32.9, 32.8 (tBuC², tBuC⁵), 26.6, 15.2 (EtC⁴), 22.0 (br.), 10.2 (EtB), 0.7 (¹*J*_{SIC} = 47.0 Hz, CH₃Si), weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-2,5-bis(3-methylbutyl)-1,1-dimethylsilol (1d): Aus **D** (Herstellung und Ausbeute analog **1b**): MS, *m/z* (%): 346 [M⁺] (100), 289 (85), 277 (70), 177 (45), 43 (75), 41 (68). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.22 t, 2.02 t (CH₂C², CH₂C⁵), 2.00 q (CH₂C⁴), 1.50 m, 1.49 m (CH), 1.30 m, 1.27 m (CH₂), 0.96 t (CH₃), 0.87, 0.85 d (CH₃), 1.10 q, 0.96 q (EtB), 0.15 s (CH₃Si). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 86.7. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 41.2, 40.6, 30.7, 28.7, 28.7, 26.8, 23.0, 22.9 (iPentC², iPentC⁵), 24.5, 14.2 (EtC⁴), 22.7 (br.), 9.3 (EtB), -2.6 (¹*J*_{SIC} = 48.5 Hz, CH₃Si); weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)silol (1f): Aus **F** (Herstellung und Ausb. analog **1b**): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.17 q, 0.97 t (EtC⁴), 1.40 m, 1.35 m, 0.98 t (EtB), 0.27 s [(CH₃)₂Si], 0.19 s, 0.09 s [(CH₃)₃Si]. – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 87.0. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 30.2, 15.5 (EtC⁴), 22.8 (br.), 9.5 (EtB), 1.58 [¹*J*_{SIC} = 51.4 Hz, (CH₃)₃Si], 1.57 [¹*J*_{SIC} = 50.9 Hz, (CH₃)₃Si], -1.8 [¹*J*_{SIC} = 47.0 Hz, (CH₃)₃Si], weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

C₁₈H₃₉BSi₃ (350.6) Ber. C 61.67 H 11.21 B 3.08 Si 24.03

Gef. C 61.56 H 11.15 B 3.45 Si 24.35

Gemisch von 2 und 2' (5:1): aus **H** (Herstellung und Ausb. analog **1b**)

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1-dimethyl-5-(4-methylbutyl)-2-phenylsilol (2): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.8–7.1 m (PhC²), 2.28 t, 1.50 m, 1.30 m, 0.86 d (iPentC⁵), 2.08 q, 0.92 t (EtC⁴), 1.02 q, 0.90 t (EtB), 0.17 s (CH₃Si). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 86.0 (ein Signal für **2** und **2'**). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 142.5, 128.6, 127.5, 125.8 (PhC²), 40.4, 28.7, 27.0, 22.9 (iPentC⁵), 24.2, 14.3 (EtC⁴), 22.3 (br.), 9.7 (EtB), -2.7 (¹*J*_{SIC} = 48.2 Hz, CH₃Si), weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1-dimethyl-2-(3-methylbutyl)-5-phenylsilol (2'): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.0–7.3 m (PhC⁵), 2.20, 1.50 m, 1.25 m, 0.90 (iPentC²), 2.00 q, 0.90 (EtC⁴), 1.02 q, 0.90 t (EtB), 0.17 s (CH₃Si). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 142.0, 128.9, 128.1, 126.5 (PhC⁵), 41.2, 30.4, 28.4, 22.9 (iPentC²), 24.8, 13.9 (EtC⁴), 22.3 (br.), 9.3 (EtB), -2.9 (CH₃Si), weitere δ¹³C- und δ²⁹Si-Daten: Tab. 1.

c) Aus **E** mit Et₃B (**1e**, **3e**)

3-(Diethylboryl)-4-ethyl-1,1-dimethyl-2,5-diphenylsilol (1e): 14.76 g (56.7 mmol) **E** (δ¹H = 0.52) und 89.23 g (911 mmol) Et₃B erhitzt man 7 d unter Rückfluß (rote Lösung: δ¹H = 0.52 nimmt laufend ab). Nach Abdestillieren des überschüssigen Et₃B i. Vak. (12 Torr; Bad ≤ 60°C) destillieren vom rotbraunen viskosen Rückstand 14.59 g (72%) gelbes **1e** mit Sdp. 125°C/0.001 Torr ab. –

MS, m/z (%): 358 [M^+] (100), 343 (6), 329 (45), 300 (25), 159 (23), 135 (16). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = [7.33 (4H), 7.21 (4H), 7.0 (2H), $\text{Ph}^{2,5}$], 2.28 (CH_2C^4), 0.94 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^4$), 1.47 (CH_2B), 1.00 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}$), 0.39 (SiMe_2). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 87 (h_1 = ca. 1000 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = [141.8, 141 (i); 128.3 (2C), 127.7, 127.1 (o,m); 125.8, 125.3 (p), ($\text{Ph}^{2,5}$)], 24.2 (CH_2C^4), 14.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^4$), 21.9, 9.4 (EtB), — 3.7 (Me_2Si , J_{SiC} = 49.3 Hz). — Weitere $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{29}\text{Si}$ -Daten in Tab. 1.

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BSi}$ (358.5) Ber. C 80.42 H 8.70 B 3.01 Si 7.84
Gef. C 80.02 H 8.85 B 3.12 Si 8.00

3-Ethyl-1,1-dimethyl-2,5-diphenylsilol (**3e**): 2.58 g (43 mmol) Eisessig in 5 ml THF tropft man in 20 min zur Lösung von 15.41 g (43 mmol) **1e** in 60 ml THF (Temperaturanstieg auf 33 °C). Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß engt man i. Vak. (12 Torr) ein, nimmt den matschigen Rückstand in Pentan auf und filtriert vom Feststoff ab: 5.3 g (96%) $\text{Et}_2\text{BOC}(\text{O})\text{Me}$ mit Schmp. 112 °C^[35]. — Beim langsamen Abkühlen des Filtrats (ca. 60 ml Pentan) auf –78 °C kristallisiert **3e** aus, von dem die überstehende Lösung abgehebert wird. Man wäscht mehrmals mit kaltem Pentan, trocknet i. Vak. und erhält 9.63 g (77%) weißes kristallines **3e** mit Schmp. 57 °C. — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 1576 cm^{-1} (C=CH) (vw). — MS, m/z (%): 290 [M^+] (100), 275 (8), 262 (13), 197 (11), 145 (18), 135 (25), 121 (20). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 7.50–7.10 (11 H, $\text{Ph}^{2,5}$, HC^4), 2.40 (CH_2C^3), 1.16 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^3$), 0.41 (SiMe_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = [140.4, 138.7 (i); 128.7, 128.2, 127.7, 126.2 (o,m), 126.7, 125.4 (p) ($\text{Ph}^{2,5}$)]; 24.3 (CH_2C^3), 13.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^3$), — 3.6 (Me_2Si , J_{SiC} = 50.0 Hz); weitere $\delta^{13}\text{C}$ -Daten: Tab. 1.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Si}$ (290.5) Ber. C 82.69 H 7.63 Si 9.67
Gef. C 82.72 H 7.97 Si 9.22

- [1] [1a] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215–263. — [1b] W.-C. Joo, J.-H. Hong, H. L. Sohn, E. K. Kang, C.-H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 31–33; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 785849. — [1c] M. Ishikawa, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 527–528.
- [2] [2a] B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **1982**, *6*, 75–148; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 179438. — [2b] B. Wrackmeyer in *Boron Chemistry – Proceedings of the 6th International Conference on Boron Chemistry (IMEBORON VI)* (Hrsg.: S. Hermanek), World Scientific, Singapur, **1987**, S. 387–415.
- [3] [3a] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 213–221. — [3b] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 137–146. — [3c] C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 25–32. — [3d] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 331–342. — [3e] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 643–650. — [3f] B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebald, J. Kümmerlen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1597–1603.
- [4] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 1–10.
- [5] [5a] B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 397–398. — [5b] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 151–160.
- [6] [6a] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1825–1850, speziell S. 1827. — [6b] B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1624–1626.
- [7] [7a] R. Köster, *Umwandlung von Organobor-Verbindungen durch Protodeborylierungen mit Carbonsäuren in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl., 1984*, Bd. XIII 3c (Hrsg.: R. Köster), S. 248–251. — [7b] R. Köster, *Amin-Diorgano-oxy-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl., 1983*, Bd. XIII 3b (Hrsg.: R. Köster), 542–543. — [7c] S. Lit.^[1a], speziell S. 239–240.

- [8] R. Köster, G. Seidel, C. Krüger, G. Müller, A. Jiang, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2075–2080; s. hier weitere Literaturangaben über Cycloenantiomere.
- [9] [9a] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265–282. — [9b] P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Dubac, *Organomet.* **1990**, *9*, 2832–2836.
- [10] [10a] F. Carré, E. Colomer, J. Y. Corey, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, B. Kolani, W. W. C. Wong Chi Man, *Organomet.* **1986**, *5*, 910–917. — [10b] G. E. Herberich, B. Hessner, E. Colomer, M. Lheureux, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 91–95.
- [11] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1037–1041.
- [12] B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, Manuskript in Vorbereitung.
- [13] Lit.^[1a], speziell S. 254–258.
- [14] O. W. Sorensen, R. Freeman, T. A. Frenkiel, T. H. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 180–184; *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 134620.
- [15] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 319–330.
- [16] B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR-Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**, S. 210–218.
- [17] B. Wrackmeyer, K. Wagner, A. Sebald, L. H. Merwin, R. Boese, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 3–10.
- [18] K. Kamienska-Trela, Z. Biedrzycka, A. Dabrowski, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1216–1220; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 25795.
- [19] [19a] S. Zobl-Ruh, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2378–2382. — [19b] R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 305–312.
- [20] [20a] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1981**, *46*, 177–181; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 194805. — [20b] B. Wrackmeyer, E. Kupče, G. Kehr, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 964–968. — [20c] B. Wrackmeyer, H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1991**, *47*, 849–856.
- [21] J. D. Kennedy, W. McFarlane in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York **1987**, 323.
- [22] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Schlosser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2055–2073.
- [23] A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [24] K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [25] G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [26] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [27] [27a] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr. — [27b] NMR-Messungen an der Universität Bayreuth.
- [28] Vgl. H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, *Apparative Hilfsmittel – Allgemeines zur Ausführung photochemischer Reaktionen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl., 1975*, Bd. IV/5a, S. 41–89.
- [29] $\text{LiC}\equiv\text{CR}$ aus BuLi mit $\text{HC}\equiv\text{CR}$: vgl. U. Schöllkopf, *Lithiumorganische Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl., 1970*, Bd. XIII/1, S. 117–120.
- [30] [30a] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1–20, speziell S. 11. — [30b] Vgl. H. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 383–384.
- [31] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.
- [32] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 716.
- [33] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1–23, speziell S. 19–20.
- [34] O. G. Yarosh, L. V. Zhilitskaya, T. D. Burnashova, M. G. Voronkov, *Metallorganicheskaya Khimiya* **1989**, *2*, 515–518; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 98624.
- [35] MeCOOBET_2 , vgl. *Houben-Weyl XIII/3a*, S. 579; *XIII/3c*, S. 465.

[450/92]