

Organosubstituierte 1,1'-Spirobisilole und 1,1'-Spirobiger mole durch vierfache Organoborierung von Tetra-1-alkynylsilanen und -germanen^[1]

Roland Köster^{**}, Günter Seidel^a, Ingo Klopp^a, Carl Krüger^{**}, Gerald Kehr^b, 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,
Postfach 101251, W-8580 Bayreuth

Eingegangen am 28. Januar 1993

Key Words: Silanes, tetra-1-alkynyl- / Germanes, tetra-1-alkynyl- / 1,1-Ethyloborierung, intermolecular / 1,1-Vinyloborierung, intramolecular / Spirosilanes / Spirogermanes / Protodeborylation / Transition metals, η^4 -complexes of

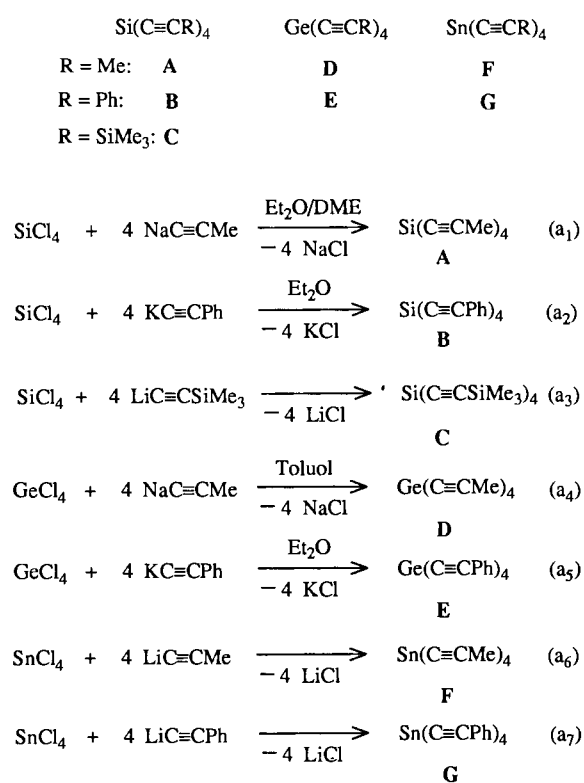
Organosubstituted 1,1'-Spirobisiloles and 1,1'-Spirobiger moles by Fourfold Organoboration of Tetra-1-alkynylsilanes and -germanes^[1]

$\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ [R = Me (**A**), R = Ph (**B**), R = SiMe₃ (**C**)] and $\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ [R = Me (**D**), R = Ph (**E**)] react with Et₃B by twofold intermolecular ethyloboration and twofold intramolecular vinyloboration to form the organo-substituted 5-sila(germa)spiro[4.4]nonatetraenes $\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{Et})\text{C}(\text{BEt}_2)=\text{C}(\text{R})\text{M}\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{BEt}_2)-\text{C}(\text{Et})=\text{CR}$ [M = Si, R = Me: **1a**, R = Ph: **1b**; M = Ge, R = Me: **2d**, R = Ph: **2e**] via the mono- and bisethyloboration compounds **3** or **4** (e.g. **3b**, **4c**) with different rates: Ge \gg Si; Me > Ph. For comparison, compounds Sn(C≡CR)₄ [R = Me (**F**), R = Ph (**G**)] react with Et₃B in the absence of a solvent to mixtures of various spirotin compounds (**5f**, **5g**, **6f**, **8f**, **9g**, **10g**, **11g**) of which only **9g** (R = Ph) corresponds to the spirosilanes and -germanes. This is the result of effective competition be-

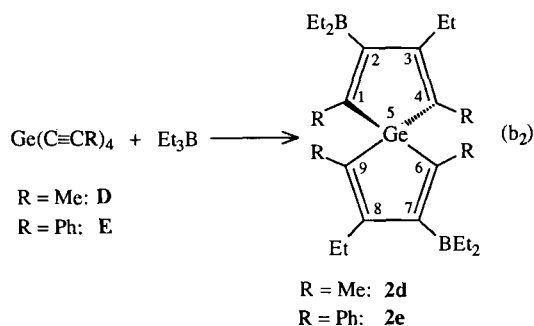
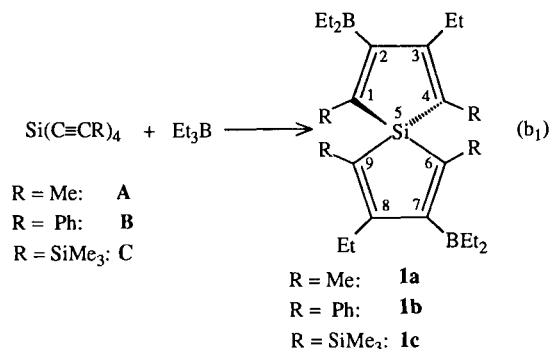
tween intramolecular and intermolecular organoboration in the case of the tetra-1-alkynyltin compounds. The protodeborylation of **1a**, **b** and **2d**, **e** with MeCO₂H leads to **12a**, **b** and **13d**, **e**, respectively. **12a** isomerises by UV irradiation to allyl isomers **12a'**. From **12a** with 2 equiv. of maleic anhydride the 1:2 addition compound **14a** is obtained, the autaddition of **12a**, **d** leads to **15a**, **d**. Spiro compound **12a** reacts with (OC)₃Fe or CpCo(C₂H₄)₂ to give the cyclodiastereomeric η^4 -complexes [(OC)₃Fe]₂-**12a** (**16a₁-a₄**), X-ray structure analysis of *meso*-**16a₁**), (OC)₃Fe-**12a** (**17a**) and (CpCo)₂-**12a** (**18a₁-a₄**). — All products were characterized by multinuclear NMR, including measurements of the coupling constants ¹J(¹³C¹³C), ²J(²⁹Si²⁹Si), ⁿJ(²⁹Si¹³C) and ⁿJ(¹¹⁹Sn¹³C).

Neben der lange bekannten Addition/Umlagerung von 1-Alkynylboraten mit Elektrophilen^[2] hat sich vor allem die Organoborierung von 1-Alkynylmetall-Verbindungen als nützliche Methode zur Synthese organometallisch substituierter Alkene und verschiedener, anderweitig schwer zugänglicher Heterocyclen erwiesen^[3]. Kürzlich haben wir gezeigt, daß die 1,1-Ethyloborierung von Di-1-alkynylsilanen einen einfachen Zugang zu organosubstituierten Silolen eröffnet^[4]. Nachdem aus verschiedenen Tetra-1-alkynylstannanen mit Trialkylboranen bereits Spirostannane erhalten wurden^[5,6], konnten wir jetzt auch einen entsprechenden Syntheseweg für Spiro-Silane (1,1'-Spirobisilole) und Spiro-Germane (1,1'-Spirobiger mole) erschließen. Während 1,1'-Spirobistannole bis in die jüngste Zeit eingehend untersucht wurden^[6,7], waren entsprechende Spiro-Verbindungen des Germaniums^[7c,8] relativ wenig beschrieben und die des Siliciums^[7c] so gut wie unbekannt. Als Ausgangsverbindungen dienten uns die Tetra-1-alkynylsilane **A-C**, die Tetra-1-alkynylgermane **D** und **E** sowie zum Vergleich die Tetra-1-alkynylstannane **F** und **G**, die alle aus dem Element-tetrachlorid mit dem Alkalimetall-1-alkin M-C≡CR (M = Li, Na, K; R = Me, Ph, SiMe₃) nach den Gl. (a₁) bis (a₇) hergestellt wurden.

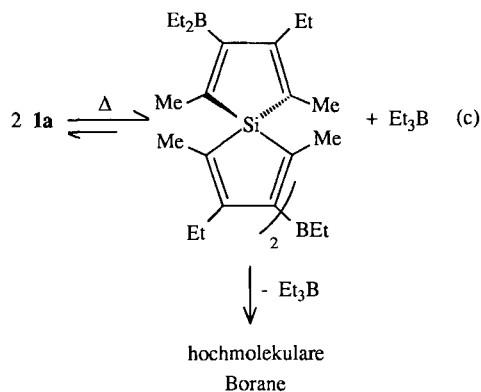
Die 1-Alkynylsilane **A-C** reagieren langsam entsprechend Gl. (b₁) mit der doppelten Menge Triethylboran (Et₃B) und



bilden nach vierfacher Organoborierung unmittelbar die substituierten 1,1'-Spirobisilole **1a–c**, die systematisch als 5-Silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraene (s. exp. Teil) bezeichnet werden.



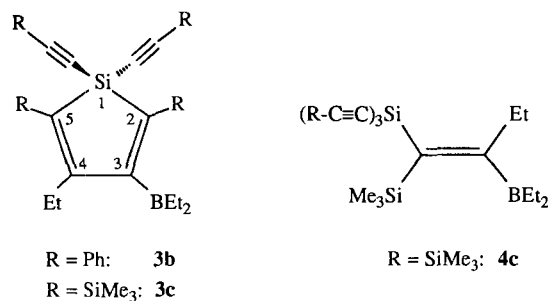
A wurde zunächst in siedendem Toluol mit der 5.4fachen Menge Et₃B erhitzt. Nach vollständigem Verbrauch von **A** ließ sich das 1,1'-Spirobisilol **1a** allerdings nur mit ca. 45% Ausbeute isolieren. Die restlichen Anteile sind nach Abdampfen von **1a** hochzähe Borane, die offensichtlich infolge B-Substituentenaustauschs nach Gl. (c) gebildet wurden.



Läßt man **A** aber allein in siedendem, überschüssigem Et₃B reagieren, so kann nach 4tägigem Erhitzen unter Rückfluß bei ca. 42proz. Umsatz von **A** eine Ausbeute an **1a** von 85% erzielt werden. Unverbrauchtes **A** wird analysenrein zurückerhalten. Viskose Borane bilden sich nicht, da die Boran-Dismutation nach Gl. (c) unter diesen Bedingungen offensichtlich keine Rolle spielt. Auch alle anderen 1-Alkynyl-Verbindungen haben wir daher ohne Verdünnungsmittel in reinem, siedendem Et₃B umgesetzt.

Entsprechend Gl. (b₂) sind die substituierten 1,1'-Spirobigermole **2d** und **e** gewonnen worden. Die analysenreine, bei Raumtemperatur flüssige Germanium-Verbindung **2d** (5-Germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen) läßt sich aus **D** mit Et₃B bereits nach maximal 2stündigem Erhitzen mit einer Ausbeute von 84.5% isolieren. Das Germanium **E** setzt sich demgegenüber deutlich langsamer um. Erst nach 8stündigem Erhitzen unter Et₃B-Rückfluß sind die ¹³C-NMR-Signale von **E** verschwunden. Mit ca. 90% Ausbeute isoliert man festes, reines **2e**. Weitaus am trägsten reagiert Tetrakis(phenylethynyl)silan (**B**) mit Et₃B. Zwar konnte das 1,1'-Spirobisilol **1b** in siedendem Et₃B nach 17tägigem Erhitzen einwandfrei (MS) nachgewiesen, jedoch von **B** und dem Produkt der zweifachen Organoborierung **3b** nicht abgetrennt werden. Ein zusätzlicher Nachweis für die vierfache Organoborierung von **B** ergab sich durch Identifizierung des borfreien, 1,1'-Spirobisilols **12b** (s. u.).

Die Verbindung **C** konnte mit Et₃B in Toluol nach Gl. (b₁) zum Spirosilan **1c** umgesetzt werden, das nach 72stündigem Erhitzen unter Rückfluß mit 86% Ausbeute gewonnen wurde. Die Reaktionen zu den 1,1'-Spirobisilolen bzw. -bigermolon verlaufen über zahlreiche Zwischenstufen. Wie für das Silol **3b** läßt sich auch für **3c** ein vollständiger Satz von ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten ermitteln. Zusätzlich lassen sich NMR-spektroskopisch geringe Mengen offenkettiger Verbindungen vom Typ **4c**, der Stufe nach der ersten Ethylborierung nachweisen.



Das Verhalten der Zinnverbindung **F** gegenüber Et₃B ähnelt dem der Siliciumverbindung **A**. Im Lösungsmittel wie in siedendem Toluol fällt die Ausbeute an **1a** zugunsten brauner, zäher Borane. In reinem Et₃B liefert **F** nach Gl. (d) aber ein ca. (3:1)-Gemisch von **5f** und **6f**. Außerdem ist das Intermediat **7f** nachzuweisen und kann bei –20°C aus Lösungen (Hexan, Toluol, CH₂Cl₂) isoliert werden^[6c]. Während sich verdünntes **7f** beim Erwärmen auch in Gegenwart von Et₃B unkontrolliert zersetzt, bildet **7f** in reinem Et₃B nach Gl. (d) über die leicht detektierbare, zwitterionische Verbindung **8f** das **5f/6f**-Gemisch. Beim Isomerenpaar **8f/8f'** und bei **5f** entsteht eines der beiden möglichen Diastereomeren (bei vorgegebener Stereochemie des Stannolenrings) jeweils bevorzugt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit reagiert die Zinnverbindung **G** in Et₃B bei ca. 0°C auch nach Tagen nicht nachweisbar. Bei Raumtemperatur entsteht nach 5 Tagen eine homogene gelbe Lösung mit einem Gemisch aus **5g**, **5g'**, dem 1,1'-Spirobistannol **9g** sowie den beiden Spirostanna-

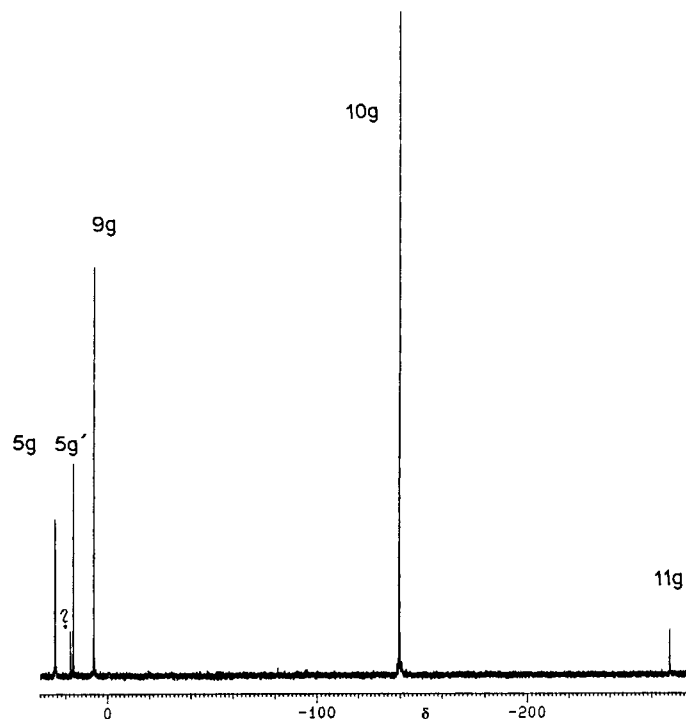
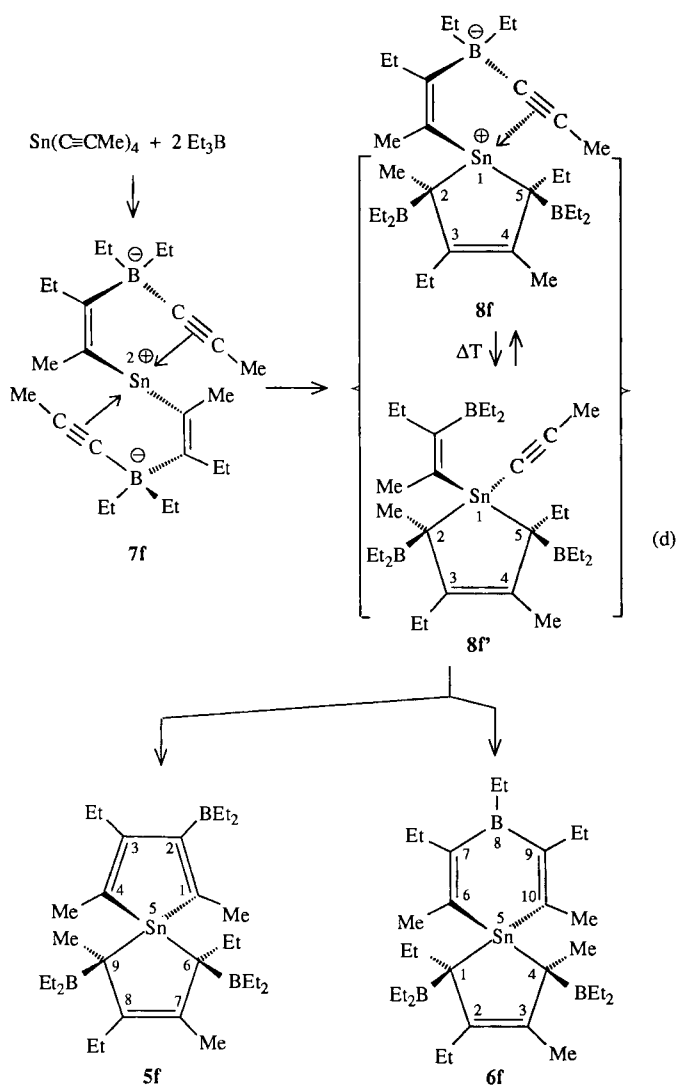
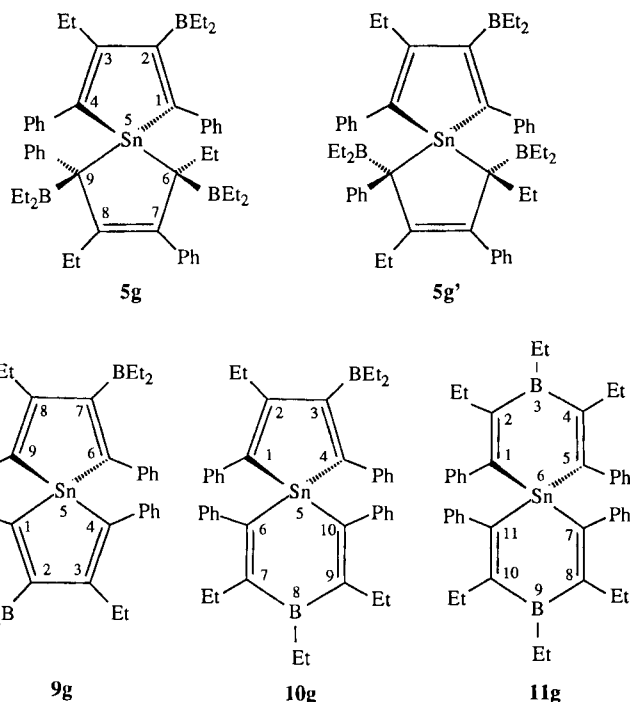


Abb. 1. ^{119}Sn -NMR-Spektrum des (**5g**, **5g'**, **9g**, **10g**, **11g**)-Gemischs aus **G** und Et_3B (bei Raumtemp. nach 5 Tagen); Zuordnung aufgrund entsprechender ^{13}C -NMR-Signale, vgl. Tab. 1 und experimentellen Teil



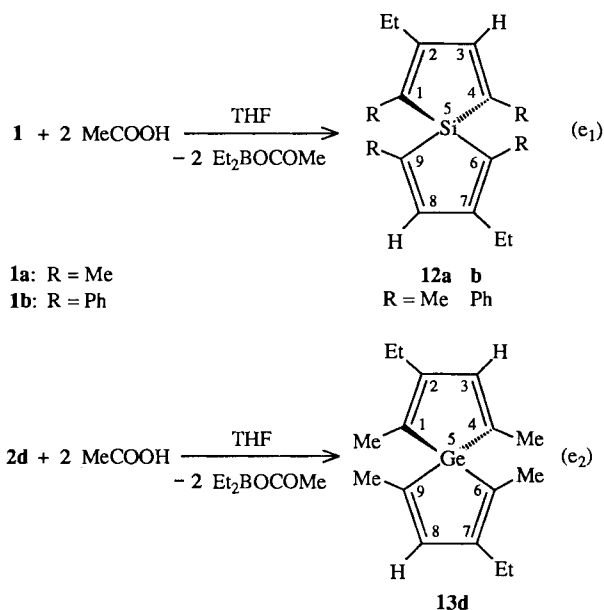
nen **10g** und **11g** im (14.4:10.5:28:44:3)-Verhältnis (Abb. 1). In Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3) erfolgt bei **G** wie bei **F** mit Et_3B unkontrollierte Zersetzung.

Aus den Spirosilanen **1** und -germanen **2** lassen sich durch Protodeborylierung^[9] mit Essigsäure nach den Gl. (e) leicht die borfreien 1,1'-Spirobisilole **12a**, **b** bzw. das 1,1'-Spirobiger mol **13d** gewinnen. **12a** reagiert mit Maleinsäureanhydrid (MSA) in Heptan zu unreinem **14a** (85%).

Im UV-Licht wird das in Pentan gelöste **1a** bei Raumtemperatur langsam in Isomere (**1a'**) umgewandelt (^1H -NMR). Aus der Lösung erhält man nach Protodeborylierung mit Eisessig in siedendem THF ein Gemisch, das sich nach GC/MS-Analyse aus vier vermutlich Allylisomeren **12a'** (neue ^1H -NMR-Signale) mit Molmasse 244 zusammensetzt.

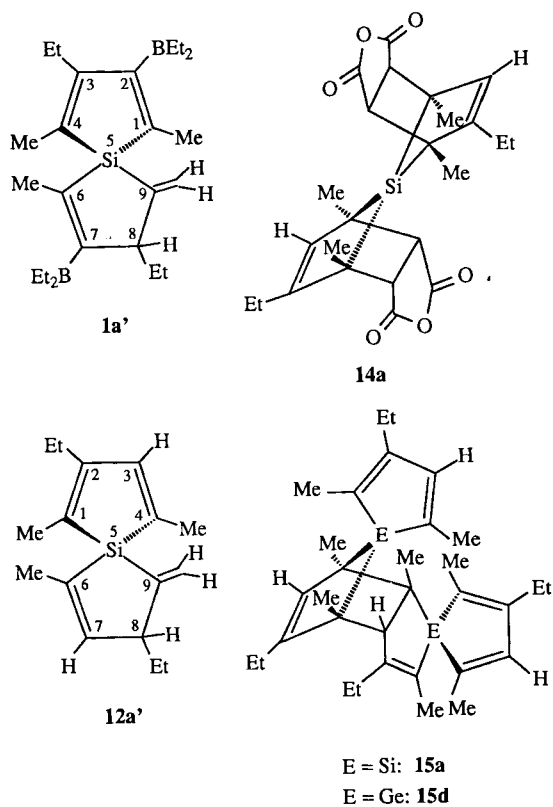
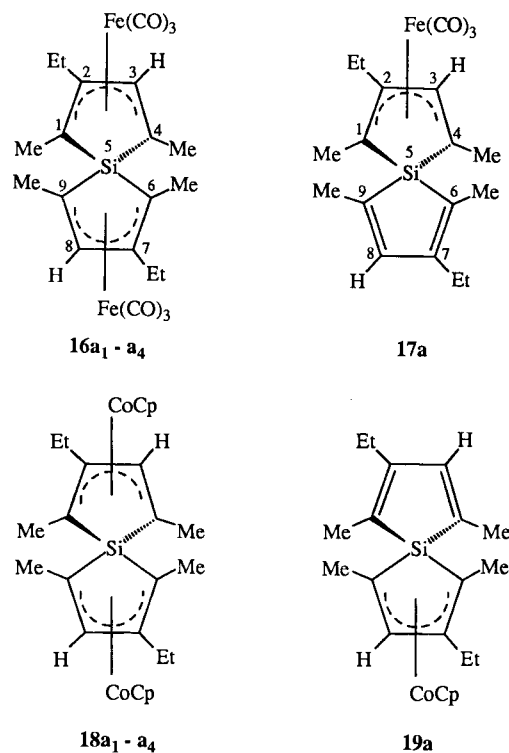
Die Verbindungen **12a** und **13d** bilden bei Raumtemperatur und darunter in reinem Zustand und in Lösung allmählich Oligomere und Polymere. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß zunächst eine [2 + 4]-Cycloaddition zu verschiedenen Dimeren des Typs **15** (**15a**, **15d**) führt, wobei in Lösung die Dimerisierung von **13d** geringfügig schneller verläuft.

Das borfreie cyclodiastereomere Spirosilan **12a** reagiert mit $(\text{OC})_5\text{Fe}$ im UV-Licht bei Raumtemperatur unter CO-Abspaltung zum Bis(tricarbonylisen)- π -Komplex **16a**, der NMR-spektroskopisch vier Isomere **16a**₁–**a**₄ anzeigt, in Übereinstimmung mit den zu erwartenden racemoiden und mesoiden Racematen der beiden Cyclodiastereomerenpaare mit (SR/RS)- bzw. (SS/RR)-Konfiguration. Kristallines **16a**₁



wurde analysenrein abgetrennt und mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse^[10] als eines der beiden *meso*-Isomere identifiziert (Abb. 2). Der Mono(tricarbonyleisen)- η^4 -Komplex **17a** liegt im Gemisch nur in geringer Konzentration vor, konnte aber massenspektrometrisch sicher nachgewiesen werden. Somit reagiert **17a** im UV-Licht mit $(\text{OC})_3\text{Fe}$ schärfer als **12a**.

NMR-Daten vier Isomere (**18a₁–a₄**) vor. Ein Mono-CpCo- η^4 -Komplex **19a** konnte bisher nicht nachgewiesen werden.



Mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bei Raumtemperatur wird aus **12a** unter Freisetzen von Ethen der Bis[(cyclopentadienyl)cobalt]- π -Komplex **18a** gebildet. Auch hier liegen aufgrund der ¹³C-

Zum Verlauf der 1,1-Organoborierungen von $\text{E}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_4$ (E = Si, Ge, Sn, Pb)

Der Verlauf der 1,1-Ethylborierung über zwitterionische Zwischenstufen ist für Tetra-1-alkynylstannane gesichert^[5,6] und kann hier nochmals mit dem erstmaligen Nachweis von **8f** bestätigt werden. 2,5-Diborylierte 3-Stannolen-Einheiten wie in **5f**, **6f** und **8f** sind bei der Organoborierung von Di-1-alkynylstannanen auch gefunden worden^[11]. Die Verbindungen entstehen nach einer komplexen Umlagerung, wenn am Zinnatom zwei Alkenyl-Reste mit Dialkylboryl-Gruppen (Alkyl = Me, Et, Pr, Bu) in *cis*-Stellung zum Zinnatom gebunden sind. Bei der Organoborierung der Tetra-1-alkynylsilane und -germane mit Et_2B sind bisher keine zwitterionischen Intermediate vom Typ **7** oder **8** nachgewiesen worden, vermutlich wegen der notwendigen, relativ drastischen Reaktionsbedingungen. Auch 1,5-diborylierte Silolen- oder Germolen-Ringe treten nicht auf, eine Folge der im Vergleich zur $\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$ -festeren $\text{Si}-\text{C}=\text{C}$ - bzw. $\text{Ge}-\text{C}=\text{C}$ -Bindung. Die Bildung der Silole **3** und der Verbindung **4c** auf dem Weg zu den 1,1'-Spirosilolen **1** stützt aber die Annahme einer schrittweisen Reaktion. Verbindungen des Typs **4c** mit der „falschen“ Stereochemie für den Ringschluß [Et_2B - und $(\text{RC}\equiv\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppe in *trans*-Stellung] wurden auch bei der 1,1-Organoborierung von $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_4$ mit R_3B beobachtet^[6a].

Somit findet man für Tetra-1-alkynylelement-Verbindungen $\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$, daß die Reaktivität gegenüber Et_3B in der Reihe $\text{E} = \text{Si} < \text{Ge} \ll \text{Sn} \ll \text{Pb}$ zunimmt. Im Fall von $\text{E} = \text{Pb}$ erhält man für $\text{R} = \text{Me}$ bereits bei -78°C elemen-

tares Pb sowie $\text{Et}_2\text{BC}\equiv\text{CMe}$ und 2-Pentin (im Verhältnis 1:1). Die Bildung von Alkynylboran und Alkin läßt darauf schließen, daß ein Intermediat **7f**(Pb) entsteht, welches unter Bruch der Pb-C- und der Vinylbor-Bindungen glatt zerfällt. Am Auftreten der Zwischenstufen **7f** und **8f** sowie an der Vielfalt der Organoborierungsprodukte **5f**, **5g**, **5g'**, **6f**, **9g**, **10g** und **11g** wird deutlich, daß für E = Sn die intermolekulare mit der intramolekularen 1,1-Organoborierung erfolgreich konkurriert. Verwendet man $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ mit R = Et, Pr, Bu^[6b] anstelle von R = Me, tritt die Reaktion von **7** mit weiterem Et_3B in den Hintergrund. Damit läßt sich die Bildung von **8**, und folglich auch von **5** und **6**, vollständig unterdrücken. Im Gegensatz dazu muß für E = Si, Ge bei den Resten R = Me, Ph angenommen werden, daß nach der ersten intermolekularen 1,1-Ethylborierung die intramolekulare 1,1-Vinylborierung (z. B. zu **3b**) bevorzugt und rasch abläuft, wenn die Stereochemie mit *cis*-Stellung von Silyl-, Germyl- und Boryl-Gruppe gegeben ist. Eine Stufe **7**(Si) oder **7**(Ge) wird vermutlich nicht durchlaufen. Erst wenn für eine weitere intramolekulare Reaktion keine Möglichkeit mehr besteht, erfolgt wieder die intermolekulare Reaktion mit Et_3B , was dann letztlich zu den Spirosilanen **1** bzw. den Spirogermanen **2** führt. Wie bei den Di-1-alkynylsilanen^[4] ist die Reaktivität auch bei den $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ -Verbindungen gegenüber Et_3B für R = Me größer als für R = Ph. Aufgrund der sehr langsamen Reaktion für R = SiMe_3 [im Gegensatz zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$]^[4] ist zu schließen, daß bei sterischer Hinderung (vgl. die Molekülstruktur eines entsprechenden Spirostannans^[6a]) die letzte intramolekulare 1,1-Vinylborierung zum 1,1'-Spirobisilol **1c** nur relativ schwer vollzogen wird.

NMR-Spektren

Die Strukturen der 1,1'-Spirobisilole, -biger mole und -bistannole sind mit konsistenten Daten aus ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren belegt. In Tab. 1 finden sich die ^{13}C -NMR-Daten für die Gerüst-Kohlenstoffatome, deren Änderung bei der Komplexbildung ganz charakteristisch ist (vgl. den experimentellen Teil für die übrigen NMR-Daten). Mit Ausnahme von **7f**, das ein typisches ^{11}B -NMR-Signal^[5,6,12] für ein vierfach koordiniertes Boratom bei $\delta = -5.6$ hat, liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte im Bereich für dreifach koordinierte Boratome, und die Resonanz-Signale sind extrem breit ($h_{1/2} \geq 1000$ Hz). Aufgrund des **8f/8f'**-Gleichgewichts in Et_3B und der Dominanz von dessen ^{11}B -NMR-Signal kann für **8f** kein ^{11}B -Signal sicher zugeordnet werden.

Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanz-Signale beruht auf zweidimensionalen (2D) $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationen, ^{29}Si - oder $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten entsprechend den Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ oder $J(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C})^{\text{B-6,11}}$, z.T. auch auf $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ sowie auf der größeren Linienbreite der ^{13}C -Resonanz-Signale für borgebundene ^{13}C -Kerne^[12]. Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ wurden entweder mittels der INADEQUATE-Pulssequenz^[13] oder direkt aus INEPT-Experimenten^[14] bestimmt. Die $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ -Werte für **1a**, **2d**, **12a**, **16a₁** (s. u.) belegen den Einfluß der Borylgruppe (vgl. **1a**, **12a**), des zentralen Elementes Si oder Ge (vgl. **1a**, **2d**) und der Metallkomplexierung (vgl. **16a₁**). Bemerkens-

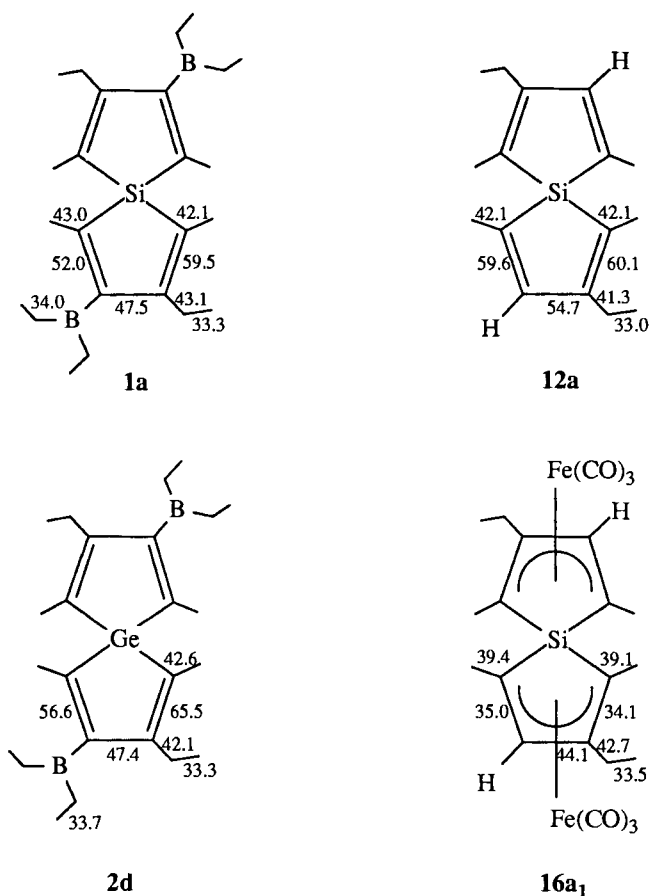
Tab. 1. ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Daten für die (C₄E)-Gerüst-Atome der Spirosilane, -germane, -stannane und der η^4 -Komplexe der Spirosilane

Verbindung Nr.	$\delta^{13}\text{C}$ [a]				$\delta^{29}\text{Si}$ { $\delta^{119}\text{Sn}$ }
	C ¹	C ⁴	C ²	C ³	
1a	128.4 [61.0]	123.9 [65.5]	170.4 [br]	158.8 [10.0]	+10.8
1c	141.6 [63.4] [40.2] ^[c]	133.1 [62.6] [46.6] ^[c]	188.9 [br]	174.7 [11.2] [7.2] ^[d]	+44.7 ^[b]
2d	130.4	127.6	165.0	154.1	-
5f	129.4 [377.0]	130.8 [388.4]	167.3 [br]	153.2 [114.9]	{+16.1}
9g	143.3 [390.5]	139.1 [436.6]	169.8 [br, 52.0]	157.1 [111.1]	{+6.5}
10g	144.6 [405.2]	139.7 [458.6]	168.5 [br, 47.5]	156.4 [111.2]	{-139.5}
12a	133.5 [62.0]	122.6 [66.4]	156.3 [8.0]	147.1 [9.0]	+5.1
13d	136.2	126.4	152.1	143.6	-
16a₁	66.5 [53.1]	54.9 [73.3]	109.1 [8.9]	89.4 [11.2]	-0.8
16a₂-a₄ ^[e]	66.4 [52.4]	55.7 [72.3]	109.6 [8.9]	88.7 [10.8]	+0.7
	62.7 [52.1]	58.9 [73.3]	110.2 [9.8]	88.4 [9.8]	-0.2
	62.5 [52.2]	59.2 [72.4]	110.7 [9.8]	88.1 [9.8]	-0.2
18a₁-a₄ ^[e]	53.3 ^[f] [51.9]	45.8 ^[f] [76.2]	99.8 ^[f] [8.9]	82.9 ^[f] [11.5]	-25.8 ^[g]
	53.0 [52.7]	46.4 [75.8]	101.8 [10.0]	82.8 [11.5]	-27.2 ^[g]
	52.6 [51.9]	45.2 [75.4]	99.6 [8.9]	81.2 [10.0]	-27.2

[a] Für Lösungsmittel, Referenzsubstanzen und weitere Daten vgl. experimentellen Teil; gemessen bei 26 ± 1 °C, wenn nicht anders angegeben; $^nJ(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in [Hz]; [br.] = verbreiterte ^{13}C -Resonanz borgebundener C-Atome. — [b] $\delta^{29}\text{Si} = -10.9, -11.0$ ($\text{Me}_3\text{SiC}^{1,4,6,9}$); $^2J(^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}) = 11.2$ bzw. 10.5 Hz. — [c] Aus den ^{13}C -Satellitensignalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum folgt, daß der kleinere Wert $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$ zur Me_3Si -Gruppe gehört. — [d] Keine Zuordnung der Kopplung $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ zu Me_3Si oder Spiro-Si. — [e] Keine gesicherte Zuordnung der ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale zu einem bestimmten Isomer. — [f] Die ^{13}C -NMR-Signale haben die doppelte Intensität der entsprechenden Signale der beiden anderen Isomere. — [g] ^{29}Si -NMR-Signale im Verhältnis von ca. 1:1.

wert sind sicherlich die Unterschiede zwischen dem 1,1'-Spirobisilol **1a** und dem 1,1'-Spirobiger mol **2d**, die auf die höhere Elektronegativität des Germaniums zurückzuführen sind. Die übrigen Werte entsprechen im Trend den Befunden für die vergleichbaren Silol-Derivate^[4].

Komplexe ^{13}C -NMR-Spektren erhält man besonders bei Gemischen, wie z. B. von **5f/6f** oder der Monomeren **12a** bzw. **13d** mit den Dimeren **15** und bei den isomeren Metallkomplexen **16a₁-a₄** oder **18a₁-a₄**. Bei den Metallkomplexen sind ^{29}Si -Satellitensignale entsprechend zu Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ besonders nützlich, um zwischen den verschiedenen Typen von Ring-Kohlenstoffatomen zu

 $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ -Werte

unterscheiden. In den Metallkomplexen des 1,1'-Spirobisilols **12a** ist eine Sorte von $^{13}\text{C}(\text{Si})$ -Kernen in einer quasi-axialen Position relativ zum anderen metallierten Ring und besitzt eine kleinere Kopplungskonstante $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$ (**16a₁–a₄**: 52.1–53.1 Hz). Die zweite Art von $^{13}\text{C}(\text{Si})$ -Kernen steht in einer quasi-äquatorialen Position zum anderen metallierten Ring, so daß die größeren Kopplungskonstanten $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^4)|$ (**16a₁–a₄**: 72.4–73.3 Hz) mit dem größeren s-Charakter des Si–C-Hybridorbitals erklärt werden können. In den Spirosilanen **1a, c** und **12a** findet man Kopplungskonstanten $^2J(^{29}\text{SiC}=\text{C}^{13}\text{C}^{(3)}) \approx 8\text{--}11\text{ Hz}$, die im fünfgliedrigen Ring aus der Summe der Kopplungswege über zwei und drei Bindungen resultieren. Im borfreien 5-Silaspiro-[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen **12a** haben wir über eine 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -heteronukleare Verschiebungskorrelation die Möglichkeit genutzt, die relativen Vorzeichen^[15] der Kopplungskonstanten $^2J(^{29}\text{SiC}=\text{C}^{13}\text{C}^3)$ und $^3J(^{29}\text{SiC}=\text{C}^3\text{H})$ zu ermitteln. Beide Kopplungen (13.5 Hz) haben gleiches Vorzeichen. Da sicher anzunehmen ist, daß $^3J(^{29}\text{SiC}=\text{C}^3\text{H})$ wie in Vinylsilanen^[16] ein negatives Vorzeichen besitzt, gilt auch $^2J(^{29}\text{SiC}=\text{C}^3) < 0$. Daraus folgt, daß der Kopplungsweg über drei Bindungen dominiert.

Immer wenn komplexe ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vorliegen, bieten ^{29}Si - oder ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie (falls anwendbar) eine nützliche Alternative, um bereits die Reaktionslösungen zu untersuchen. Dies führte zu ersten kon-

kreten Hinweisen auf ein Silol **3c** sowie auf das nicht-cyclische Tri-1-alkinyl(monoalkenyl)silan **4c**. Ebenso läßt sich die Oligomerisierung von **12a** verfolgen, da neue ^{29}Si -Resonanz-Signale (um $\delta^{29}\text{Si} = +20$ bis $+23$) für **15** im erwarteten Bereich auftreten. Die Komplexierung des 1,1'-Spirobisilols **12a** führt zu stark metallabhängigen Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Signale. Der Gewinn an Abschirmung des ^{29}Si -Kerns ist in den Cobalt-Komplexen **18a₁–a₄** etwa doppelt so hoch wie für entsprechende Silol-Komplexe^[4]. Die $(\text{OC})_3\text{Fe}$ -Silol-Komplexe haben stets ^{29}Si -Resonanzen mit um $\Delta = 6\text{--}7$ höheren Frequenzen gegenüber dem freien Silol^[4]. Entsprechend findet man auch für die hier besprochenen Bis(tricarbonylisen)-Komplexe **16a₁–a₄** die ^{29}Si -Abschirmung um $\Delta = \text{ca. } 5$ höher als in **12a**. — Eine Zuordnung der vier gefundenen ^{29}Si -NMR-Signale zu den jeweiligen *meso*- und *rac*-Isomerenpaaren in **16a₁–a₄** ergibt sich durch die absolute Konfiguration (Röntgenstrukturanalyse s. u.) von *meso*-**16a₁** ($\delta^{29}\text{Si} = -0.8$). Auch die ^{13}C -NMR-Signale von **16a₁–a₄** ließen sich dadurch korrelieren (Tab. 1).

Besonders charakteristisch sind auch Änderungen der $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte, z. B. ausgehend von **F** ($\delta^{119}\text{Sn} = -348$) über **7f** ($\delta^{119}\text{Sn} = +165.6$ ^[6c]) zu **8f** ($\delta^{119}\text{Sn} = +8.2$) und schließlich zum 1,1'-Spirobistannol **5f** ($\delta^{119}\text{Sn} = -16.1$) bzw. zu **6f** ($\delta^{119}\text{Sn} = -106.3$). Hier wird der typische Unterschied in der ^{119}Sn -magnetischen Abschirmung für Beiträge von Fünf- und Sechsringstrukturen^[17] deutlich. In Abb. 1 (s. o.) ist das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **G** und Et_3B gezeigt, das ebenso instruktiv ist und gemeinsam mit dem zugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum sichere Strukturzuweisungen für **5g**, **5g'**, **9g**, **10g** und **11g** ermöglicht.

Kristallstrukturanalyse von *meso*-**16a₁**

Das *meso*-Cyclodiastereomer **16a₁** ist eines der vier NMR-spektroskopisch voneinander unterscheidbaren *meso*- und *rac*-Isomeren **16a₁–a₄** (Tab. 1), aus deren äquimolarem Gemisch der für die Röntgenstrukturanalyse verwendete Kristall beim Abkühlen der Pentanlösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen wurde. Das aus dem 1,1'-Spirobisilol **12a** hergestellte **16a₁** ist unseres Wissens das erste strukturell untersuchte Molekül mit Ligand-Übergangsmetall-Fragment am Spiro-Silicium-Atom. Lediglich Kristallstrukturanalysen von η^4 -Komplexen monocyclischer Silole^[18–22] sowie von einem η^6 -Komplex am phenylsubstituierten Silol^[18] sind bislang bekannt. Im *meso*-Isomer **16a₁** liegt auch das erste Spiran mit zwei η^4 -gebundenen $(\text{OC})_3\text{Fe}$ -Fragmenten vor. Die Kristallstruktur von **16a₁** ist zusammen mit ausgewählten Abständen und Winkeln in Abb. 2 wiedergegeben.

Die Molekülstruktur von **16a₁** verdeutlicht die Cyclodiastereomerie der *meso*-Form (*cyclo-S,R*) mit entgegengesetzter absoluter Konfiguration der beiden an die $(\text{OC})_3\text{Fe}$ -Fragmente gebundenen cycloenantiotopen C_4Si -Ringe. Bei Anwendung der IUPAC-Prioritätsregeln ist der Silolring mit dem Fe1-Atom *cyclo-R*-enantiomer, der Silolcyclus mit dem Fe2-Atom dagegen *cyclo-S*-enantiomer.

Als Folge der Einbindung in zwei Silacyclopentadien-Ringe liegt das zentrale Si-Atom verzerrt tetraedrisch vor,

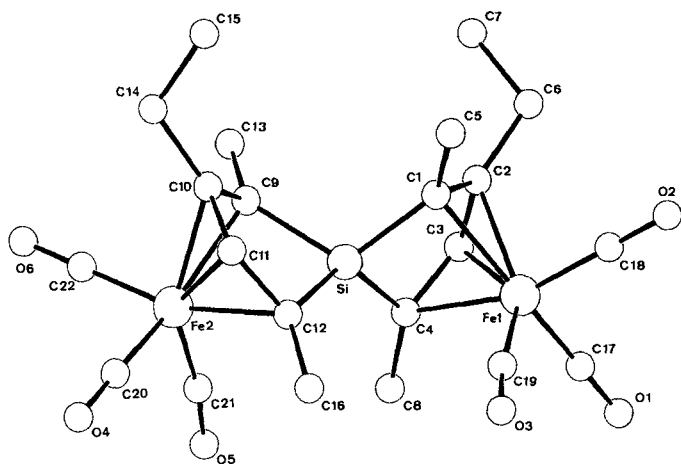


Abb. 2. Molekülstruktur von *meso*- μ -(η^4, η^4 -2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-silaprop[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen)-bis(tricarbonyl-eisen) (**16a₁**); ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Fe1–C1 2.146(5), Fe1–C3 2.046(6), Fe2–C10 2.052(6), Fe2–C12 2.159(5), Si–C1 1.828(6), Si–C9 1.881(6), C1–C2 1.437(8), C2–C3 1.413(8), C3–C4 1.417(8), Si–C4 1.860(5), Si–C12 1.876(5), Fe1–Si 2.863(2), Fe2–Si 2.874(2). – C1–Si–C9 114.0(2), Fe1–Si–Fe2 155.0(1), C1–Fe1–C4 72.0(2), C3–Fe1–Si 61.5(2), C1–Fe1–C3 67.6(2), C1–Fe1–C2 39.8(1), C1–Fe1–Si 39.6(1), Fe1–C1–C5 123.7(4), Fe1–C2–C6 127.4(4), Fe1–C19–O3 171.4(5); Ebene C1–C4/Ebene C9–C12 65.1; Ebene C1–Si–C4/Ebene C9–Si–C12 90.8; Ebene C1–Si–C4/Ebene C4–C9 32.9; Ebene C9–C12/Ebene C9–Si–C12 34.8; (C17–C18–C19)-Ebene von (OC)₃Fe1/(C20–C21–C22)-Ebene von (OC)₃Fe2 70.8

jedoch stehen die (C1–Si–C4)- und (C9–Si–C12)-Ebenen nahezu senkrecht (90.8°) aufeinander. Die Faltungswinkel dieser Ebenen gegen die durch die an zwei (OC)₃Fe-Gruppierungen als 4e-Ligand koordinierten planaren 1,3-Butadien-Einheiten C1, C2, C3, C4 und C9, C10, C11, C12 betragen 32.9 bzw. 34.8°. Sämtliche C-Atome beider η^4 -(1,3-Dien)-Einheiten sind innerhalb der Fehlergrenzen äquidistant [Mittelwert: 1.425(9) Å]. Die Abwinkelung der (C1–Si–C4)- und (C9–Si–C12)-Ebenen gegen die (C1–C4)- bzw. (C9–C12)-Ebenen in beiden Silol-Ringen führt zu einem Interplanarwinkel von 70.8° zwischen den durch die C-Atome C17–C19 und C20–C22 der beiden (OC)₃Fe-Fragmente gelegten Ebenen.

In nicht an Metall koordinierten Silol-Verbindungen betragen die C–C-Abstände der 1,3-Dien-Gruppe 1.35 bzw. 1.47–1.51 Å^[20a]. Die Methyl-Substituenten an den koordinierten C-Atomen sind charakteristisch zum Metall hin abgewinkelt (Mittelwert 3.6°). Innerhalb der 1,3-Dien-Systeme läßt sich aus der Summe der C–C–C Bindungswinkel an C1, C4, C9 und C12 ein höherer sp³-Charakter als für die Atome C2 und C10 ableiten. Das Muster der relativ kurzen M–C-Bindungen entspricht weitgehend dem verwandter Verbindungen^[18b]. Die Abstände beider Fe-Atome zum Si-Atom [Fe1–Si = 2.863(2), Fe2–Si = 2.874(2) Å] deuten keine bindende Wechselwirkung an. Die Koordinationsgeometrie an beiden Metallen ist wie bei bekannten (OC)₃Fe-Dien-Komplexen^[19a] quadratisch-pyramidal, wobei zwei Carbonyl-C-Atome sowie die Mittelpunkte der koordinierten C=C-Bindungen die Basisebene beschreiben. Jeweils ein (Fe–C–O)-Winkel an jedem Fe-Atom weicht um ca. 8° von der Linearität ab, was auf intramolekulare Wech-

selwirkungen zu benachbarten CH₃-Gruppen [C8...O5 = 3.173(8), C16...O3 = 3.102(8) Å] zurückgeführt werden kann. Aus der Packung der **16a₁**-Moleküle im Kristallgitter lassen sich keine intermolekularen Wechselwirkungen ableiten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden bei striktem Ausschluß von Luft-sauerstoff und Feuchtigkeit in zuvor ausgeheizten Glasgefäßen unter Argon durchgeführt. Die C-, H-, B-, Co-, Fe-, Ge- und Si-Werte bestimmte man bei Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – DSC^[23]: Du Pont 9900. – IR^[24]: Nicolet 7000. – GC^[25a]: Sichromat 1 (Siemens); Bedingungen zur Trennung der **12a'**-Isomere: KS PS240 (stat. Phase Methylsiloxan; Trägergas He). – MS^[25b]: EI-MS-Analysen (70 eV): Finnigan MAT CH5 für flüssige und feste Proben. – ¹H-NMR^[26a]: Bruker AC 200. – ¹¹B-NMR: Bruker AC 200^[26a] (64.2 MHz) und Bruker AM 500^[26b] (160.5 MHz), Et₂O · BF₃ extern. – ¹³C-NMR^[26a]: Bruker AC 200 (50.3 MHz), AMX 400 (100.6 MHz), Me₄Si extern. – ²⁹Si-NMR^[26b]: Bruker AC 300 (59.7 MHz), refokussierte INEPT-Pulssequenz [basierend auf ³J(²⁹Si¹H_M) ca. 8 Hz bzw. ³J(²⁹Si¹H_C) ca. 12 Hz] und ¹H-Entkoppelung, Me₄Si extern. – ⁷³Ge-NMR^[26b]: Bruker AC 300 (10.4 MHz), Me₄Ge extern. – Kristallstrukturanalyse^[10] von *meso*-**16a₁**: Abb. 2, Tab. 2, 3. – Belichtungsapparatur^[27]: Hg-Mittel/Hochdrucklampe HPK 125 WIL, Philips.

Tab. 2. Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **16a₁**

C₂₂H₂₄Fe₂O₆Si, Molmasse 524.2 g · mol⁻¹, Kristallgröße 0.25 × 0.42 × 0.42 mm, gelb, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 9.840(1), b = 16.098(3), c = 15.453(1) Å, β = 101.38(1)°, V = 2399.6 Å³, Z = 4, d_{ber} = 1.45 g · cm⁻³, μ (Mo–Kα) = 12.9 cm⁻¹, λ = 0.71069 Å, F(000) = 1080 e, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, T = Raumtemp., Meßmethode ω-2θ, [(sin θ)/λ]_{max} = 0.65 Å⁻¹, gemessene Reflexe 5869 [±h, ±k, ±l], unabhängige Reflexe 5461, davon beobachtet 4104 [I > 2σ(I)], Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode (SHELX 86), Positionen der H-Atome berechnet und isotrop verfeinert, verfeinerte Parameter 376, R = 0.061, R_w = 0.063 [w = 1/σ²(F_o)], max. Restelektronendichte 0.69 eÅ⁻³

Ausgangsverbindungen: M–C≡CR (M = Li, R = SiMe₃, Ph^[28], Na, R = Me^[29a]), M = K, R = Ph^[29b]), Et₃B^[30] und CpCo(C₂H₄)₂^[31] sowie C^[32], F^[6a] und G^[32] wurden nach Literaturangaben hergestellt. – Bezogen wurden SiCl₄ (Aldrich), GeCl₄ (Schuchardt), SnCl₄, 2-Aminoethanol (Merck), MeCO₂H (Riedel), Maleinsäureanhydrid (MSA) (Aldrich) sowie (OC)₃Fe (BASF). – Die Lösungsmittel Pentan, 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.

Tetra-1-alkinylsilane, -germane und -stannane

Tetra-1-propinylsilan (A): 51.15 g (0.3 mol) SiCl₄ tropft man in 1.5 h zu 83.78 g (1.36 mol) NaC≡CMe in ca. 1 l Et₂O/DME (7:3) (Temperaturanstieg auf 42°C). Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 79.2 g Feststoff ab, engt das Filtrat bis ca. zur Hälfte ein und erhält beim Abkühlen 24.9 g (45%) beigefarbenes, kristallines A mit Schmp. 184.5°C. Nach Konzentrieren der Mutterlauge werden beim langsamen Abkühlen auf –78°C weitere 21.45 g (38%) A mit Schmp. 184°C gewonnen; DSC: U = 116°C, Schmp. 167°C, Zers. > 190°C. – IR (Paraffin): ν̄ = 2170 (vs), 2040 (w) cm⁻¹ (C≡C). – EI-MS, m/z (%): 184 [M⁺] (95), 169 (100), 155 (13), 91

(26), 67 (42). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 104.7 (≡CMe), 76.9 (≡CSi, *J*_{SiC} = 126.9 Hz), 5.0 (≡CCH₃). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -96.5. — C₁₂H₁₂Si (184.3): ber. C 78.27, H 6.57, Si 15.27; gef. C 78.18, H 6.69, Si 15.04.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **16a**.

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Fe1	0.7054(1)	0.1614(1)	0.7128(1)	0.046
Fe2	0.2227(1)	0.1952(1)	0.4538(1)	0.046
Si	0.4688(1)	0.2166(1)	0.5871(1)	0.038
O1	0.9263(5)	0.0420(3)	0.7051(4)	0.098
O2	0.8229(6)	0.2122(4)	0.8944(3)	0.099
O3	0.5213(5)	0.0403(3)	0.7720(3)	0.072
O4	-0.0279(5)	0.0931(4)	0.4328(4)	0.093
O5	0.3774(5)	0.0695(3)	0.3756(3)	0.070
O6	0.1209(5)	0.2853(4)	0.2891(3)	0.092
C1	0.5715(5)	0.2672(3)	0.6842(4)	0.048
C2	0.7077(6)	0.2825(3)	0.6674(4)	0.053
C3	0.7370(5)	0.2254(4)	0.6041(4)	0.052
C4	0.6322(5)	0.1672(4)	0.5700(3)	0.046
C5	0.5186(7)	0.3174(4)	0.7548(4)	0.070
C6	0.8073(7)	0.3510(4)	0.7046(5)	0.078
C7	0.7753(8)	0.4301(5)	0.6500(6)	0.099
C8	0.6625(6)	0.1007(4)	0.5084(4)	0.058
C9	0.3700(5)	0.2907(3)	0.5038(4)	0.048
C10	0.2380(6)	0.3017(4)	0.5280(4)	0.052
C11	0.2008(5)	0.2325(4)	0.5762(4)	0.053
C12	0.2982(5)	0.1663(3)	0.5913(3)	0.045
C13	0.4310(7)	0.3529(4)	0.4514(4)	0.068
C14	0.1465(7)	0.3807(4)	0.5137(5)	0.071
C15	0.1897(9)	0.4435(5)	0.5863(6)	0.117
C16	0.2591(6)	0.0872(4)	0.6337(4)	0.064
C17	0.8402(6)	0.0890(4)	0.7085(4)	0.066
C18	0.7793(6)	0.1919(4)	0.8206(4)	0.065
C19	0.5861(6)	0.0883(4)	0.7429(4)	0.055
C20	0.0689(6)	0.1335(4)	0.4411(4)	0.069
C21	0.3253(6)	0.1201(4)	0.4109(4)	0.052
C22	0.1608(6)	0.2503(4)	0.3532(4)	0.064

Tetrakis(phenylethynyl)silan (B): Eine Lösung von 10.96 g (64.4 mmol) SiCl₄ in 20 ml Et₂O tropft man in 1 h zu 36.48 g (260 mmol) KC≡CPh in 300 ml Et₂O (Temperaturanstieg auf 31 °C). Nach 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß extrahiert man die Suspension 3 d (Soxhlet) und erhält nach Trocknen 17.2 g KCl (ber. 19.3 g KCl). Das feste **B** wird abfiltriert. Nach Waschen und Trocknen gewinnt man 21.39 g (77%) beigefarbenes **B** mit Schmp. 197 °C (DSC: 196 °C). — MS, *m/z* (%): 432 [*M*⁺] (100), 402 (5), 355 (20), 329 (10). — ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = [122.7 (i), 133.1 (o), 129.3 (m), 130.6 (p), (Ph)], 107.4 (CPh), ²*J*_{SiC} = 26.6 Hz, 86.7 (≡CSi, *J*_{SiC} = 129.5 Hz). — C₃₂H₂₀Si (432.6): ber. C 88.86, H 4.67, Si 6.50; gef. C 88.59, H 4.65, Si 6.70.

Tetrakis(trimethylsilyl)ethynylsilan (C): Abweichungen von Literaturwerten^[32] ergaben sich für die ¹³C-NMR-Daten der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome: ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol): δ {*J*(²⁹Si¹³C)} = 117.3 {75.3, 20.6} (≡CSiMe₃); 106.0 {118.4, 11.8} (≡CSi). — ²⁹Si-NMR (59.7 MHz, [D₈]Toluol): δ = 17.3 (SiMe₃); -100.3 (Si); ³*J*(²⁹Si²⁹Si) = 2.2 Hz.

Tetra-1-propinylgerman (D): Zu 55.5 g (895 mmol) NaC≡CMe in 500 ml Toluol tropft man in 25 min 42.9 g (200 mmol) GeCl₄ (schwache Wärmetönung). Nach 20stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man 54.5 g NaCl ab, engt bis etwa zur Hälfte ein und erhält

beim langsamen Abkühlen (auf -78 °C) 26.8 g (59%) farbloses, festes **D** mit Schmp. 170–173 °C. Nach weiterem Einengen der Mutterlauge und langsamen Abkühlen auf -78 °C kristallisieren weitere 7.45 g (16%) **D** mit Schmp. 172 °C; DSC: 171.5 °C, Zers. > 200 °C. — IR (Paraffin): $\bar{\nu}$ = 2180 cm⁻¹ (C≡C). — EI-MS, *m/z* (%): 229 [*M* - H] (78), 213 (24), 201 (17), 189 (26), 155 [*M* - GeH] (94), 137 (78), 113 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.89. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 102.4 (≡CMe), 74.9 (≡CGe), 4.9 (CH₃C≡). — ⁷³Ge-NMR ([D₈]Toluol): δ = -170.0. — C₁₂H₁₂Ge (228.8): ber. C 62.98, H 5.29, Ge 31.73; gef. C 62.90, H 5.45, Ge 31.72.

Tetrakis(phenylethynyl)german (E): Die Lösung von 5.5 g (26 mmol) GeCl₄ in 15 ml Et₂O tropft man in ca. 30 min zur Suspension von 15.2 g (109 mmol) KC≡CPh in 140 ml Et₂O (Temperaturanstieg bis zum Sieden). Nach 20stdg. Erwärmen unter Rückfluß extrahiert man (Soxhlet) 8.6 g verunreinigtes KCl (ber. 7.63 g) und erhält nach Einengen i. Vak. 10.1 g festen Rückstand, der aus 80 ml heißem Toluol/Hexan (ca. 60:40) umkristallisiert wird. Man erhält 6.6 g (54%) farbloses **E**; DSC: *U* = 183 °C, Schmp. 190 °C. Aus dem Filtrat werden weitere 1.27 g (10%) **E** (Schmp. 187–188 °C) gewonnen. — MS, *m/z* (%): 478 [*M*⁺] (17), 404 (17), 326 (7), 276 (13), 202 (100), Ge₀. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = [121.9 (i), 132.4 (o), 129.4 (m), 128.3 (p), (Ph)], 104.9 (CPh), 84.5 (CGe).

Tetrakis(phenylethynyl)stannan (G)^[6a]: Die Lösung von 6.5 g (25 mmol) SnCl₄ in 50 ml Toluol tropft man in ca. 30 min bei -78 °C zu einer Suspension von 100 mmol LiC≡CPh in 25 ml Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Mittels Extraktion (Soxhlet, Hexan/Toluol ca. 1:2) und nach Einengen i. Vak. erhält man 8.5 g **G** (65%) als orangefarbenen Feststoff (Schmp. 170–174 °C). — IR (Toluol): $\bar{\nu}$ = 2152 cm⁻¹ (C≡C). — MS, *m/z* (%): 524 [*M*⁺] (7), 404 (50), 322 (78), 202 (100, Sn₀), 120 (38), 102 (56). — ¹³C-NMR (75.5 MHz in C₆D₆): δ [*J*(¹¹⁹Sn¹³C)] = 110.8 [238.5] (≡CPh); 85.6 [1174.9] (≡CSn); [121.8 (i), 132.3 (o), 129.2 (m), 128.4 (p), (Ph)].

Produkte 1–18

Aus **A** mit Et₃B (**1a**, **12a**, **14a**, **16a**, **18a**)

2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (1a)

a) Aus **A** mit Et₃B (1:5.4) in Toluol: 28.8 g (156 mmol) **A** und 82.1 g (838 mmol) Et₃B erhitzt man in 120 ml Toluol 4 d unter Rückfluß (nahezu quantitativer Umsatz von **A**). Nach Abdestillieren von überschüssigem Et₃B (12 Torr, Bad ≤ 60 °C) und Absublimieren kleiner Anteile von **A** (80 °C/0.001 Torr) erhält man 29.7 g (45%) farbloses **1a** mit Sdp. 105 °C/0.001 Torr; 24.4 g brauner, hochzäher Rückstand.

b) **1a** aus **A** mit Et₃B (1:5.6) ohne Verdünnungsmittel: 14.08 g (76 mmol) **A** und 41.54 g (424 mmol) Et₃B erhitzt man 4 d unter Rückfluß. Nach Abkondensieren von 35.51 g (362 mmol) Et₃B bei 0.001 Torr nimmt man den hochzähen Rückstand in Pentan auf und filtriert 8.10 g (44 mmol) ausgefallenes **A** (42proz. Umsatz) mit Schmp. 183 °C ab. Nach Einengen des Filtrats verbleiben 10.42 g (85%) schwachgelbes **1a** (¹H-NMR). — MS, *m/z* (%) 380 [*M*⁺, B₂] (100), 361 (39), 323 (17), 295 (11), 282 (15), 253 (14), 243 (18), 215 (18), 192 (18), 147 (19), 107 (19), 67 (33), 41 (58). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (CH₂C^{3,8}), 1.66, 1.56 (CH₃C^{1,4,6,9}), 1.38 (BCH₂), 1.00 (BCH₂CH₃), 0.92 (CH₃CH₂C^{3,8}). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 86.0 (*h*_{1/2} = 1200 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.3, 13.5 (EtC^{3,8}); 22.1, 8.8 (Et₂B); 15.9, 12.5 (MeC^{1,4,6,9}); übrige NMR-Daten Tab. 1. — C₂₄H₄₂B₂Si (380.3): ber. C 75.41, H 11.12, B 5.68, Si 7.39; gef. C 75.30, H 11.28, B 5.71, Si 7.65.

Isomere 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6(9)-trimethyl-9(6)-methylen-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6(9)-triene (1a') durch UV-

1,1'-Spirobisole und 1,1'-Spirobiger mole

Belichten von **1a** in Pentan: Die farblose Lösung von 2.89 g (7.6 mmol) **1a** in 70 ml Pentan wird beim 24stdg. UV-Belichten schwach gelb. Nach Einengen verbleiben als Rückstand gelbliche Spiroverbindungen **1a'** [¹H-NMR: δ_{MeC^{1,4,6,9}} = 1.97, 1.89, 1.58 (**1a'**) neben 1.66, 1.56 (**1a**)].

Isomere 2,8-Diethyl-1,4,6(9)-trimethyl-9(6)-metylen-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6(9)-triene (**12a'**) aus **1a'** mit Eisessig: Zu dem in 15 ml THF gelösten **1a'** pipettiert man 0.92 g (15.2 mmol) Eisessig (exotherme Reaktion). Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird THF i. Vak. (12 Torr) abdestilliert, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und der Feststoff abfiltriert. Nach Trocknen erhält man 1.21 g (9.5 mmol) festes Et₂BOC(O)Me mit Schmp. 111 °C^[33]. – Beim Einengen des Filtrats i. Vak. (12 Torr) sublimiert das restliche Et₂BOC(O)Me bei 40 °C/0.001 Torr ab. Es verbleibt ein farbloser, flüssiger Rückstand von **12a'** (Molmasse 244) mit Spuren *m/z* 304 (244 + MeCO₂H); GC/MS: 18.3% (*m/z* 244), 44.4% (*m/z* 244), 29.7% (*m/z* 244) und 7.6% (*m/z* 244). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.64 (**12a**); neu: 6.58, 6.49, 5.21, 5.11, 5.0.

2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**12a**): 8.6 g (143 mmol) Eisessig in 20 ml THF tropft man in 50 min zu 27.2 g (71 mmol) **1a** in 80 ml THF (Temperaturanstieg auf 50 °C). Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß engt man i. Vak. (12 Torr) ein, nimmt den breiigen Rückstand in Pentan auf, filtriert den Feststoff ab und erhält nach Trocknen i. Vak. 16.7 g (91%) Et₂BOC(O)Me^[33] mit Schmp. 112–113 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.68 (CH₃), 0.93 (EtB). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 56.4 (67%), 15.0 (sh = 8.4) (33%); ([D₈]THF): δ = 25.7 (83%), 10.5 (17%). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 172 (br., CO), 22.8 (CH₃), 12 (br., CH₂B), 8.7 (CH₃CH₂B). – Das Filtrat wird i. Vak. (12 Torr) eingengt und aus dem trüben viskosen Rückstand bei ca. 40 °C/0.001 Torr das restliche Et₂BOC(O)Me in die Kühlfalle (–78 °C) sublimiert. Die Destillation liefert 14.04 g (80%; GC: 98.0proz.) farbloses, leicht bewegliches **12a** (Sdp. 60 °C/0.001 Torr), das nach monatelangem Aufbewahren bei Raumtemp. vollständig polymerisiert. In Lösung (CDCl₃) erfolgt nach einigen Monaten bei Raumtemp. lediglich teilweise eine Cyclodimerisation zu **15a** (zahlreiche charakteristische ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Signale): ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.58, 6.54, 6.52, 6.38, 5.93, 5.90, 3.17, 3.16, 3.13, 3.11 [neue olefinische und aliphatische ¹³C(H)-Resonanz-Signale]. – ¹³C-NMR (125.5 MHz, CDCl₃): δ = 147.9, 147.2; 146.1, 144.2, 131.0, 130.2, 69.2, 68.9, 69.1, 68.8 (2D-¹³C/¹H-Korrelationen zeigen, daß die neuen ¹³C(H)-Resonanz-Signale in dieser Reihenfolge mit den ¹H-NMR-Signalen zusammengehören), 45.7, 45.6, 45.4, 45.3, 43.9, 43.85, 43.77, 43.7, 42.3, 42.2, 42.04, 41.97 (neue ¹³C-NMR-Signale für aliphatische quaternäre C-Atome). – ²⁹Si-NMR (99.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.8, 19.9, 20.5, 20.7, (1:1:1:1); 23.3, 24.0 (2:2); ²J(²⁹Si/²⁹Si) = 6.7 Hz. – IR (unverdünnt): ν̄ = 1595 cm⁻¹ (=CH) 1540 (C=C). – MS, *m/z* (%): 244 [M⁺] (100), 229 (66), 215 (53), 201 (15), 187 (21), 185 (22), 135 (24), 109 (21), 67 (25), 59 (53). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.64 (⁴J = 1.8 Hz, HC^{3,8}), [1.80 (⁴J = 1.8 Hz), 1.66 (CH₃C^{1,4,6,9})], 2.28 (CH₂C^{2,7}), 1.06 (CH₃CH₂C^{2,7}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.4, 13.1 (EtC^{2,7}); 17.3 (MeC^{4,9}); 12.6 (MeC^{1,6}); übrige NMR-Daten Tab. 1. – C₁₆H₂₄Si (244.5): ber. C 78.61, H 9.90, Si 11.49; gef. C 78.28, H 9.83, Si 11.84.

14a aus **12a** mit Maleinsäureanhydrid (MSA): 2.33 g (9.5 mmol) **12a** gibt man rasch zu 1.6 g (16.3 mmol) MSA in 25 ml Heptan (Temperaturanstieg auf 33 °C). Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man die sehr voluminöse Suspension ab, wäscht den Feststoff mehrmals mit Heptan, trocknet i. Vak. und erhält 3.1 g (89%) weißes **14a** mit Schmelzintervall 194–222 °C. – EI-MS, *m/z* (%): 412 [M⁺ – 28] (15), 383 (22), 329 (34), 234 (100), 162 (62), 147 (95). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.81, 5.74 (HC=), 3.34 (HCC=O),

2.10 (H₂CC=), 1.63 (H₃CC=), 1.39, 1.38, 1.37 (H₃C), 1.02, 1.01 (CH₃CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.51, 170.46, 170.3, 170.2 (C=O), 150.1, 149.8, 148.6, 148.4 (C=), 127.3, 127.0, 125.8, 125.5 (CH=), 52.1, 52.0, 51.8, 51.4, 51.3, 51.1 (CH), 42.4, 39.6, 39.5, 39.21, 39.18, 36.2, 36.1 (C_{quart.}), 22.99, 22.94, 22.91, (CH₂), 15.8, 15.7, 14.9 (CH₃CH₂), 13.8, 13.7, 13.0, 10.8, 10.7, 10.6, 10.5 (CH₃C). – C₂₄H₂₈O₆Si (440.6): ber. C 65.43, H 6.40, Si 6.38; gef. C 65.48, H 6.10, Si 6.10.

*rac,meso-μ-(η⁴,η⁴-2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen)-bis(tricarbonylisen)-Komplexe (**16a₁–a₄**) aus **12a** mit (OC)₃Fe (Verh. ca. 1:3.3): 6.6 g (27 mmol) **12a** und 17.74 g (90.6 mmol) (OC)₃Fe in ca. 250 ml THF entwickeln beim UV-Belichten in 2.5 h ca. 1800 ml, in 7 h insgesamt 2080 ml (86%) CO. Nach Einengen der rotbraunen Lösung lassen sich aus dem viskosen Rückstand 10 g (71%) rotes, viskoses (**16a₁–a₄**)-Gemisch (¹H-NMR: 1:2:1) mit Sdp. 125 °C/0.001 Torr abdestillieren. – MS, *m/z* (%): 524 [M⁺] (48), 496 (69), 468 (27), 440 (48), 412 (89), 384 (100), 356 (46), 352 (26), 192 (14), 178 (26), 56 (14). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.68, 4.65, 4.63 (1:2:1, HC^{3,8}), 2.3, 1.8 (CH₂C^{2,7}), 1.65, 0.94 (CH₃C^{1,4,6,9}), ca. 1.0 (CH₃CH₂C^{2,7}). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 213.0, 212.9 (CO), 23.2, 23.1, 22.6, 15.4, 15.3 (EtC^{2,7}, jeweils 1:1:2); 20.4, 20.3, 17.7, 17.6 (MeC^{4,9}); 16.3, 16.1, 13.4, 13.3 (MeC^{1,6}); übrige NMR-Daten Tab. 1. – C₂₂H₂₄Fe₂O₆Si (524.2): ber. C 50.02, H 4.62, Fe 21.33, Si 5.36; gef. C 50.16, H 4.84, Fe 21.15, Si 5.79.*

Isolieren von *meso-16a₁*: Die Lösung von ca. 5 g (**16a₁–a₄**)-Gemisch in wenig Pentan wird langsam auf –78 °C abgekühlt, wobei ca. 0.98 g orangegelbes **16a₁** mit Schmp. 107 °C (DSC) erhalten werden. Nach Einengen der Mutterlauge verbleibt gelbbraunes, viskoses (**16a₂–a₄**)-Gemisch. – *meso-16a₁*: MS, *m/z* (%): 524 [M⁺] (26), 496 (34), 468 (17), 440 (36), 412 (84), 384 (100), 356 (45), 352 (28), 192 (12), 178 (19). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.68 (HC^{3,8}), 2.07, 1.89 (CH₂C^{2,7}), 1.65, 0.94, (CH₃C^{1,4,6,9}), 0.90 (CH₃CH₂C^{2,7}). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 213.0 (CO), 22.7, 15.2 (EtC^{2,7}); 20.5 (MeC^{4,9}); 13.5 (MeC^{1,6}); übrige NMR-Daten Tab. 1. – Röntgenstrukturanalyse Abb. 2, Tab. 2, 3. – C₂₂H₂₄Fe₂O₆Si (524.2): ber. C 50.02, H 4.62, Fe 21.33, Si 5.36; gef. C 50.05, H 4.60, Fe 21.18, Si 5.14.

(*cyclo-R,S*)-Tricarbonyl(η⁴-2,7-diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen)isen (**17a**) und **16a** aus **12a** mit (OC)₃Fe (Verh. ca. 1:2.2): 1.34 g (5.5 mmol) **12a** und 2.35 g (12 mmol) (OC)₃Fe in 150 ml THF entwickeln bei Raumtemp. während 16stdg. UV-Belichten 350 ml (15.6 mmol) CO. Die anfangs gelbe Lösung wird orangebraun. Nach Einengen i. Vak. (10 Torr) destillieren 1.99 g orangefarbenes, viskoses Gemisch aus **17a** und **16a** mit Sdp. 95–102 °C/0.001 Torr. – **17a**: MS, *m/z* (%): 383 [M⁺] (3), 356 (17), 328 (17), 300 (100), 298 (28). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.66, 6.62, 6.26 (HC^{3,8}). – **16a**: MS, *m/z*: 524 [M⁺]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.88, 4.85, 4.69, 4.65, 4.63 (HC^{3,8}).

*rac,meso-μ-(η⁴,η⁴-2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen)-bis[(cyclopentadienyl)cobalt]-Komplexe (**18a₁–a₄**): 1.44 g (8 mmol) CpCo(C₂H₄)₂ und 0.91 g (3.72 mmol) **12a** vereinigt man bei –78 °C in 15 ml Toluol, läßt unter Rühren die Temp. bis auf 20 °C ansteigen und erhält nach 30 min bei Raumtemp. 30 ml Gas. Weitere 30 min wird auf 40–80 °C erwärmt. Insgesamt 296 ml (85%) C₂H₄ (MS) werden frei. Nach Einengen der dunkelroten Lösung i. Vak. (12 Torr) destilliert man bei 0.001 Torr (Bad ≤ 80 °C) alles Flüchtige ab, nimmt den Rückstand in wenig Pentan auf und filtriert die Schwebstoffe ab. Beim langsamen Abkühlen auf –78 °C bilden sich 0.84 g (31%) dunkelrote Kristalle von **18a₁–a₄** mit Schmp. 96–98 °C (DSC: 83 °C). – MS, *m/z* (%): 492 [M⁺] (100), 384 [M – C₈H₁₂] (29). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.90, 4.88, 4.63 (2:1:1, HC^{3,8}), 4.48 (Cp), 2.46, 2.22 (CH₂C^{2,7}), 1.57, 1.53, 1.52; 0.79, 0.76, 0.74 (CH₃C^{1,4,6,9}), 1.30, 1.17 (CH₃CH₂C^{2,7}).*

– ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, 100.6 MHz): $\delta = 80.4, 80.35, 80.33$ (Cp, 1:1:2), 24.1, 23.6, 23.5 ($\text{CH}_2\text{C}^{2,7}$, 1:1:2), 21.9, 21.8, 19.1, 17.9, 15.4, 15.12, 15.07, 15.0 (CH_3); übrige NMR-Daten Tab. 1. – $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{Si}$ (492.5): ber. C 63.41, H 6.96, Co 23.94, Si 5.71; gef. C 63.43, H 6.97, Co 23.87, Si 5.79.

Aus B mit Et_3B (**1b**, **3b**, **12b**)

2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetraphenyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**1b**) und Nachweis von 3-(Diethylboryl)-4-ethyl-2,5-diphenyl-1,1-bis(phenylethynyl)silol (**3b**); 2.15 g (5 mmol) **B** in 30 ml Et_3B erhitzt man 17 d unter Rückfluß. Nach Einengen der klaren Lösung verbleiben 2.66 g gelbbrauner, breiiger Rückstand. – MS, m/z (%): 432 [M^+ , **B**]; 530 [M^+ , **3b**], 502 [$\text{M} - 28$]; 628 [M^+ , **1b**], 600 [$\text{M} - 28$], 572 [600 – 18]. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.4 - 6.5$ (Ph), 2.62, 2.36, 1.70, 1.54, 1.21, 0.96 u.a. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 159.2$ bis 126, 24.7 (CCH_2), 21.7 (BCH_2), 14.2 (CH_2CH_3), 9.65, 9.30, 8.95, (BCH_2CH_3); wenig 87.7, 86.7, 86.4 ($\text{SiC}\equiv$), 109.4, 108.2, 106.8 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$).

Beim 11tägigen Erhitzen des (**1b/3b**)-Gemischs in Et_3B unter Rückfluß bleibt das ^1H -NMR-Spektrum unverändert, während im ^{13}C -NMR-Spektrum danach keine Signale der $\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Gruppierung mehr nachzuweisen sind.

Nachweis von 2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetraphenyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**12b**): Nach Versetzen des (**1b/3b**)-Gemischs in THF mit Eisessig erhält man nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. und Einengen i. Vak. (7 Torr) $\text{Et}_2\text{BO}(\text{CO})\text{Me}$ (Sublimation, 0.001 Torr) sowie gelborgangefarbenes, festes **12b**. – MS, m/z (%): 492 [M^+ , **12b**] (34), 464 (100), 436 (25), 333 (16), 231 (14), 149 (17), 129 (17), 105 (55). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.71, 2.53$ ($\equiv\text{CCH}_2$), 1.30, 1.21 (CH_3), 7.2 (C_6H_5 ; viel zu hohe Intensität). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 157.9, 157.4, 157.2, 155.5, 143.2, 141.1, 138.7, 137.9, 137.7, 136.4, 136.2$ (s); 153.8, 153.4, 145.1, 144.4, 132.1, 131.0 (d), (i, C^{2-5}); 128.62, 128.58, 128.53, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 127.22, 127.18, 127.0, 126.6, 126.55, 126.5, 125.9, 125.8 (o, m, p).

Aus C mit Et_3B (**1c**, **3c**, **4c**)

2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetrakis(trimethylsilyl)-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**1c**), 3-(Diethylboryl)-4-ethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)ethynylsilol (**3c**) und Bis[(Z)-2-(diethylboryl)-1-(trimethylsilyl)-1-butenyl]bis(trimethylsilyl)ethynylsilan (**4c**): Zu festem **C** (1.5 g, 3.6 mmol) werden bei Raumtemp. 4 g (40 mmol) Et_3B gegeben. Die Mischung wird 72 h unter Rückfluß erhitzt. Die fraktionierende Destillation liefert 1.77 g (80.6%) reines (>95%) **1c** als farblose, ölige Flüssigkeit (Siedebereich 140–150°C/0.001 Torr). Wird die Reaktionslösung nach 1tägigem Rückflußerhitzen NMR-spektroskopisch untersucht, findet man neben **C**, Et_3B und **1c** noch zwei unbekannte Verbindungen sowie **3c** und geringe Mengen der nicht-cyclischen Verbindung **4c**.

1c: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.25, 0.91$ ($\text{EtC}^{3,7}$), 1.04, 0.98 (Et_2B); 0.18, 0.05 ($\text{Me}_3\text{SiC}^{1,4,6,8}$). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.4, 14.8$ ($\text{EtC}^{3,7}$); 23.1, 9.7 (Et_2B); 1.9, 1.4 ($\text{Me}_3\text{SiC}^{1,4,6,8}$). – ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 87.0$ ($h_{1/2} = 1300$ Hz); weitere NMR-Daten Tab. 1. – $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Si}_5$ (612.9): ber. C 62.71, H 10.85; gef. C 62.18, H 10.56.

3c: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.10, 0.99$ (EtC^4), 1.05, 0.98 (Et_2B); 0.37, 0.28 ($\text{Me}_3\text{SiC}^{2,5}$); 0.04 ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv$). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 188.1$ (C^3), 174.3 (C^4); 140.8 (C^2); 133.9 (C^5); 117.4 ($\equiv\text{CSi}$); 108.0 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 30.3, 14.8 (EtC^4); 23.0, 9.8 (Et_2B); 1.5, 1.6 ($\text{Me}_3\text{SiC}^{2,5}$); –0.3 ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv$). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -9.4, -9.5$ ($\text{SiC}^{2,5}$); –18.6 ($\text{SiC}\equiv$); –32.8 (Si).

4c: ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta =$ nicht beobachtet ($\equiv\text{CB}$); 130.6 ($\equiv\text{CSi}$); 115.9 ($\equiv\text{CSiMe}_3$); 110.0 ($\equiv\text{CSi}$); [31.2, 14.5 ($\text{EtC}\equiv$)]; [21.5, 9.4 (Et_2B)]; 2.3 ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv$); –0.3 ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv$). – ^{29}Si -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = -3.6$ ($\text{SiC}\equiv$); –17.9 ($\text{SiC}\equiv$); –87.3 Si ($\text{C}\equiv$) $_3$ ($\text{C}\equiv$).

Aus D mit Et_3B (**2d**, **13d**)

2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**2d**): 24 g (105 mmol) **D** und 79.9 g (816 mmol) Et_3B erhitzt man zum Sieden, wobei kurzfristig lebhafter Rückfluß (Reaktion) einsetzt. Nach 1–2stdg. Erhitzen destilliert man i. Vak. (12 Torr; Bad $\leq 60^\circ\text{C}$) 58.1 g (ber. 59.4 g) überschüssiges Et_3B ab. Aus dem Rückstand werden 37.7 g (84.5%) farbloses **2d** mit Sdp. $115^\circ\text{C}/0.001$ Torr erhalten. – MS, m/z (%): 426 [M^+] (60), 411 (8), 397 (100), 339 (27), 235 (24), 221 (38), 113 (42), 41 (89). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.09$ ($\text{CH}_2\text{C}^{3,8}$), 1.80, 1.69 ($\text{CH}_3\text{C}^{1,4,6,9}$), 1.38 (CH_2B), 1.00 (BCH_2CH_3), 0.93 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{3,8}$). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 85.8$ ($h_{1/2} = \text{ca. } 1000$ Hz). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.3, 13.8$ ($\text{EtC}^{3,8}$); 22.3, 8.9 (Et_2B); 17.8, 14.4 ($\text{MeC}^{1,4,6,9}$); übrige NMR-Daten Tab. 1. – $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Ge}$ (424.8): ber. C 67.87, H 9.96, B 5.08, Ge 17.09; gef. C 67.61, H 10.26, B 5.12, Ge 17.09.

UV-Belichten von **2d**: 3.63 g (8.5 mmol) **2d** in 70 ml Pentan werden 24 h belichtet. Die zunächst farblose Lösung wird intensiv gelb. Nach Einengen i. Vak. (12 Torr) verbleibt gelbes, mäßig viskoses **2d** (^1H -NMR).

2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetramethyl-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**13d**): Die Lösung von 9.5 g (158 mmol) Eisessig in 15 ml THF wird in ca. 30 min zu 33.5 g (79 mmol) **2d** in 120 ml THF getropft (Temperaturanstieg auf 45°C). Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß engt man i. Vak. (12 Torr) ein (Bad $\leq 60^\circ\text{C}$), nimmt den trüben, viskosen Rückstand in Pentan auf und filtriert den Feststoff ab. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 18.8 g (93%) $\text{Et}_2\text{BOC}(\text{O})\text{Me}$ mit Schmp. $111 - 112^\circ\text{C}^{[33]}$. – Das Filtrat wird i. Vak. (12 Torr) eingengt und aus dem Rückstand bei ca. $40^\circ\text{C}/0.001$ Torr restliches $\text{Et}_2\text{BOC}(\text{O})\text{Me}$ absublimiert. Man erhält beim Destillieren 21.1 g (93%; GC: 98.8proz.) farbloses **13d** (Sdp. $65^\circ\text{C}/0.001$ Torr), das beim monatelangen Stehenlassen um 8°C vollständig polymerisiert. – In Lösung (CDCl_3) wird nach einigen Monaten bei Raumtemp. nur teilweise eine Oligomerisierung, bevorzugt eine Cyclodimerisierung zu **15d** beobachtet. Hierfür sprechen wie bei **15a** zahlreiche neue ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale im gleichen Bereich, wie dort angegeben. **13d**: IR (unverdünn): $\tilde{\nu} = 1600$ cm^{-1} ($\equiv\text{CH}$), 1535 ($\text{C}=\text{C}$). – MS, m/z (%): 290 [M^+] (57), 275 (60), 261 (66), 222 (45), 207 (46), 161 (66), 147 (100), 113 (39), 91 (25), 41 (22). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.50$ ($\text{HC}^{3,8}$, $J = 1.8$ Hz), 1.91, 1.78 ($\text{H}_3\text{CC}^{1,4,6,9}$), 2.26 ($\text{CH}_2\text{C}^{2,7}$), 1.04 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{2,7}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.2, 13.4$ ($\text{EtC}^{2,7}$); 19.1 ($\text{MeC}^{1,6}$); 14.6 ($\text{MeC}^{4,9}$); übrige NMR-Daten Tab. 1. – $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ge}$ (289.0): ber. C 66.51, H 8.37, Ge 25.12; gef. C 65.95, H 8.40, Ge 25.62.

Aus E mit Et_3B (**2e**, **13e**)

2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetraphenyl-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**2e**): 10.8 g (23 mmol) **E** erhitzt man in 40 ml Et_3B 8 h unter Rückfluß, engt i. Vak. (0.001 Torr/Bad $\leq 60^\circ\text{C}$) ein und erhält 15.4 g (100%) rotes, hochzähes **2e**, das in ca. 40 ml Pentan beim langsamen Abkühlen auf -78°C auskristallisiert. Man isoliert 6.78 g (44%) kristallines, gelbes **2e** mit Schmp. 73°C (DSC); nach Einengen erhält man weitere 8.0 g (52%) **2e** (verunreinigt). – MS, m/z (%): 674 [M^+] (97), 645 (10), 175 (51), 113 (18), 69 (33), 41 (100). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = [7.10$ (14H), 6.92 (6H), $\text{Ph}^{1,4,6,9}$], 2.37 ($\text{CH}_2\text{C}^{3,8}$), 1.50 (BCH_2 , br.), 0.96 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{3,8}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{B}$). – ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = \text{ca. } 86$. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 167.2$ ($\text{C}^{2,7}$), 155.2 ($\text{C}^{3,8}$), [140.9, 140.8, 140.1, 136.4 ($\text{C}^{1,4,6,9}$, i)], [128.4, 128.3, 128.03, 127.96 (o, m)], [125.9, 125.4 (p) (Ph)]; 24.8, 14.2 ($\text{EtC}^{3,8}$); 22.0, 9.4 (Et_2B). – $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{Ge}$ (673.1): ber. C 78.52, H 7.49, B 3.21, Ge 10.79; gef. C 78.99, H 7.58, B 3.35, Ge 10.35.

2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetraphenyl-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**13e**): Die Lösung aus 3.45 g (513 mmol) **2e** in 20 ml Et_2O

1,1'-Spirobisilole und 1,1'-Spirobiger mole

versetzt man mit 0.7 g (12 mmol) Eisessig und erwärmt 2.5 h unter Rückfluß. Nach Einengen i. Vak. (10 Torr) sublimiert man i. Vak. (0.001 Torr; Bad $\leq 60^\circ\text{C}$) $\text{Et}_2\text{BOC}(\text{O})\text{Me}^{[33]}$ ab und erhält 2.63 g (95%) zitronengelbes **13e** [Schmp. (DSC) 173°C ; $U = 159^\circ\text{C}$ (aus Heptan)]. — MS, m/z (%): 538 [M^+] (100), 509 (21), 408 (31), 333 (14), 215 (22), 202 (20), 175 (27), 151 (31), 129 (16), 115 (26), 91 (27). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = [7.39$ (*p*), 7.16 (*o, m*) (Ph)], 2.59 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.24 (CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 153.3$ ($\text{C}^{2,7}$), 140.9 ($\text{C}^{3,8}$), 141.6, 139.6, 138.3, 134.3 ($\text{C}^{1,4,6,9}$, *i*), [128.6, 128.3, 128.2, 126.8 (*o, m*), 127.2, 125.8 (*p*) (Ph)]; 24.9, 13.8 ($\text{EtC}^{2,7}$). — $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Ge}$ (537.2): ber. C 80.49, H 6.01, Ge 13.51; gef. C 80.30, H 5.81, Ge 13.79.

Aus **F** mit Et_3B (**5f**, **6f**, **7f**, **8f**)

2,6,9-Tris(diethylboryl)-3,6,8-triethyl-1,4,7,9-tetramethyl-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,7-trien (**5f**), 1,4-Bis(diethylboryl)-1,3,7,8,9-pentaethyl-2,4,6,10-tetramethyl-5-stanna-8-boraspiro[4.5]deca-2,6,9-trien (**6f**), Nachweis von **7f** und **8f**: Zu festem **F** (1.37 g, 5 mmol) werden bei -78°C 2 g (20 mmol) Et_3B gegeben. Innerhalb von 2 h wird auf -20°C erwärmt, wobei sich **F** bei ständigem Durchmischen allmählich löst. Die NMR-spektroskopische Kontrolle ($^{119}\text{Sn-NMR}$) deutet neben **F** zunächst die Bildung von **7f**^[6c] an. Dann entsteht zwischen -20 und 0°C innerhalb von 6 h **8f**, aus dem bei Raumtemp. (nach 12 h) schließlich das (**5f/6f**)-Gemisch gebildet wird, neben wenig ($< 10\%$, ^{119}Sn -, $^{13}\text{C-NMR}$) weiteren nicht identifizierten Zinn-Verbindungen. Beim Destillationsversuch (140 bis $160^\circ\text{C}/0.001$ Torr) tritt weitgehend Zersetzung ein, lediglich eine geringe Menge verunreinigtes **5f** (ohne **6f**) wird aufgefangen. Hierzu gehört ($^{11}\text{B-NMR}$) ein Hexaalkyl-2,3,4,5-tetracarba-nido-hexaboran(6) [$\delta^{11}\text{B} = +18.5$ (B^2), -44.5 (B^1)].

5f: $^1\text{H-NMR}$ (einige relevante Signale mit Zuordnung aus $2\text{D-}^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelationen; 300 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn-}^1\text{H})$] = 1.86 [44.3], 1.83 [42.7] [$\text{MeC}^{1,4}$], 1.86 [70.5] (MeC^6); 1.74 [2.8] (MeC^8). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 145.6 [10.8] (C^7); 135.2 [12.6] (C^8); 75.8 [30.6] (C^9); 71.0 [22.8] (C^6); 29.7 [59.2], 13.2 (EtC^3); 26.3 [28.7], 16.6 (EtC^9), 26.0. [51.2], 14.9 (EtC^7); 22.4 [75.4], 18.4 [66.4] ($\text{MeC}^{1,4}$); 20.8 [28.7] (MeC^6); 20.0 [62.8] (MeC^8), 15.3, 9.2 ($\text{Et}_2\text{C}^{6,9}$); 22.5, 8.2 (Et_2BC^2); übrige NMR-Daten Tab. 1. — $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz in C_6D_6): $\delta = +70$ bis $+90$ (extrem breites, unsymmetrisches Signal).

6f: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 167.4, 166.5 ($\text{C}^{7,9}$); 148.3 [388.7], 146.3 [368.9] ($\text{C}^{6,10}$); 145.6 [18.0] (C^3); 136.5 [16.2] (C^2); 75.3 (C^1); 65.4 (C^4); 28.3 [30.5], 17.1 (EtC^1); 24.1 [59.2], 15.0 (EtC^3); 29.4 [61.0], 15.1, 24.6 [64.4], 15.1 ($\text{EtC}^{7,9}$); 23.1 [59.6], 23.0 [50.3] ($\text{MeC}^{6,10}$); 21.5 [32.3] (MeC^4); 21.3 [62.8] (MeC^2). — $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = +70$ bis $+90$ (extrem breites, unsymmetrisches Signal). — $^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 106.3$.

8f: $^{13}\text{C-NMR}$ (eindeutig zugeordnete Signale, CD_2Cl_2 ; 253 K): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 169.7 [68.0] ($=\text{CBEt}_2$); 145.8 [17.4] (C^4); 118.3 [52.4] ($=\text{CMe}$); 83.6 [303.5] ($=\text{CB,Sn}$); 75.4 [55.6] (C^2); 67.3 [57.2] (C^5). — $^{119}\text{Sn-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 253 K): $\delta = +8.2$.

Aus **G** mit Et_3B (**5g**, **5g'**, **9g**, **10g**, **11g**)

Stereoisomere 2,6,9-Tris(diethylboryl)-3,6,8-triethyl-1,4,7,9-tetraphenyl-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,7-triene (**5g**, **5g'**), 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetraphenyl-5-stannaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen (**9g**), 2-(Diethylboryl)-3,7,8,9-tetraethyl-1,4,6,10-tetraphenyl-5-stanna-8-boraspiro[4.5]deca-1,3,6,9-tetraen (**10g**) und 2,3,4,8,9,10-Hexaethyl-1,5,7,11-tetraphenyl-6-stanna-3,9-dibora-[5.5]undeca-1,4,7,10-tetraen (**11g**): Zu festem **G** (1.31 g, 2.5 mmol) werden bei -78°C 2 g (20 mmol) Et_3B gegeben. Die Mischung wird auf 0°C gebracht, ohne daß eine Reaktion oder Lösung von **G** beobachtet wird. Erst bei Raumtemp. deutet schwache Gelbfärbung der flüssigen Phase den Reaktionsbeginn an. Nach 5 d bei Raumtemp. entsteht eine homogene Lösung, sehr wenig elementares Zinn

hat sich abgesetzt. Aufgrund der $^{119}\text{Sn-NMR}$ - (Abb. 1) sowie ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten haben sich **5g**, **5g'**, **9g**, **10g** und **11g** gebildet, die bisher nicht getrennt werden konnten.

5g, **5g'**: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz in C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 168.4, 169.3 (C^2); 156.2 [130.9], 156.1 [113.8] (C^3); 146.6, 146.1, 145.6, 145.2, 145.1, 145.0, 144.9, 144.8, 144.5, 144.4, 144.0, 143.82, 143.8, 142.7, 140.4, 140.1 (alle $\text{C}(i)\text{Ph}$, $\text{C}^{1,4,7,8}$). — $^{119}\text{Sn-NMR}$ (186.5 MHz in C_6D_6): $\delta = +25.2$, $+16.4$.

9g: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 144.1 [56.8], 143.7 [68.0] [$\text{C}(i)$ (Ph)]; 128.5–126.0 [$\text{C}(o, m, p)$ (Ph)]; 26.1 [52.1], 14.8 [9.0] (EtC^3); 22.5, 9.6 (Et_2B); weitere NMR-Daten Tab. 1.

10g: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 165.3 [38.2] ($\text{C}^{7,9}$); 151.9 [417.1] ($\text{C}^{6,10}$); 143.7 [68.0]; 143.3 [57.9] ($\text{C}(i)\text{C}^{1,4}$); 144.5 [42.5] ($\text{C}(i)\text{C}^{6,10}$); 128.7–125.2 [$\text{C}(o, m, p)$ (Ph)]; 26.4 [59.2], 15.8 [9.0] ($\text{EtC}^{7,9}$); 26.2 [52.1], 14.8 [9.0] (EtC^3); 17.5, 9.0 (EtB^8); 22.5, 9.7 (Et_2B); weitere NMR-Daten Tab. 1.

11g: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ [$J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$] = 166.5 ($\text{C}^{2,4,8,10}$); 151.1 [444.4] ($\text{C}^{1,5,7,11}$). — $^{119}\text{Sn-NMR}$ (186.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -268.9$.

[1] Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

[2] R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765–789, speziell S. 766–772.

[3] [3a] B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.* **1982**, *6*, 75–148; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 179438. — [3b] 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. — [3c] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 213–221. — [3d] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 137–146. — [3e] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1293–1294. — [3f] C. Bihlmayer, S. T. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 25–32. — [3g] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 331–342.

[4] R. Köster, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1107–1114.

[5] B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1497–1506.

[6] [6a] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 643–650. — [6b] B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebald, J. Kümmen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1597–1603. — [6c] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374–1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370–1372.

[7] [7a] G. Bähr, S. Pawlenko, *Organo-Zinn-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1978**, Bd. XIII/6, S. 248–249. — [7b] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406–4419. — [7c] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5099–5102. — [7d] J. G. Zavistoski, J. J. Zuckerman, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 4197–4199.

[8] [8a] G. Bähr, H.-O. Kalinowski, *Organo-germanium-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1978**, Bd. XIII/6, S. 22–24. — [8b] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163–3164.

[9] R. Köster, *Umwandlung von Organobor-Verbindungen durch Protodeborylierung mit Carbonsäuren in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1984**, Bd. XIII, 3c (Hrsg.: R. Köster), S. 248–251.

[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **16a**₁ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57142, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] [11a] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 153–164. — [11b] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1037–1041. — [11c] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 437–446. — [11d] B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1361–1370. — [11e] B. Wrackmeyer, D. Wettinger, unveröffentlichte Ergebnisse, Bayreuth, **1992**.

- [12] B. Wrackmeyer, R. Köster, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, 1984, Bd. XIII, 3c (Hrsg.: R. Köster), S. 377–611.
- [13] O. W. Sorensen, R. Freeman, T. A. Frenkiel, T. H. Marcelli, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 180–184; *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 134620.
- [14] [14a] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760–762. — [14b] G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 428–429. — [14c] D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1980**, *39*, 163–168; *Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 84494. — [14d] G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **1980**, *41*, 185–188; *Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 176638.
- [15] [15a] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1981**, *45*, 177–181; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 194805. — [15b] T. C. Wong, V. Rutar, J.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7046–7051. — [15c] B. Wrackmeyer, H. Zhou, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 1066–1069; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 102248.
- [16] C. J. Jameson, in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, S. 89–131.
- [17] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, *16*, 73–185.
- [18] [18a] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265–282; z. B. Ru-Komplex und von Ni, Co, Fe. — [18b] W.-C. Joo, J.-H. Hong, H. L. Sohn, E.-K. Kang, C.-H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 21–33; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 78584, dort weitere Literatur über Metallcarbonyl-Komplexe von 1-Silacyclopentadienen.
- [19] [19a] C. Krüger, B. L. Barnett, D. J. Brauer in *The Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, New York, **1978**, S. 19. — [19b] E. W. Abel, T. Blackmore, R. J. Whitley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2484–2489.
- [20] [20a] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215–263. — [20b] G. T. Burns, E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, J. Dubac, A. Laporterie, H. Iloughmane, *Organomet.* **1987**, *6*, 1398–1406. — [20d] G. E. Herberich, B. Hessner, E. Colomer, M. Lheureux, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 91–95. — [20c] G. E. Herberich, B. Hessner, E. Colomer, M. Lheureux, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 91–95.
- [21] F. Carré, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organomet.* **1989**, *8*, 313–323.
- [22] P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Dubac, *Organomet.* **1990**, *9*, 2832–2836.
- [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] [25a] G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr. — [25b] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [26] [26a] NMR-Karte: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr. — [26b] NMR-Messungen an der Universität Bayreuth.
- [27] 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.
- [28] $\text{LiC}\equiv\text{CR}$ 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.
- [29] [29a] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1–20, speziell S. 11. — [29b] $\text{KC}\equiv\text{CPh}$: vgl. H. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 383–384.
- [30] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.
- [31] 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.
- [32] H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B.*, **1988**, *43*, 49–54.
- [33] $\text{Et}_2\text{BO}(\text{CO})\text{Me}$ vgl. *Houben-Weyl* XIII/3a, S. 579; XIII/3c, S. 465.

[30/93]