

DARSTELLUNG UND NMR-SPEKTROSKOPIE ORGANOMETALLISCH SUBSTITUIERTER DIKOBALTHEXACARBONYL-ALKIN-KOMPLEXE

PETER GALOW, ANGELIKA SEBALD und BERND WRACKMEYER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Juli 1983)

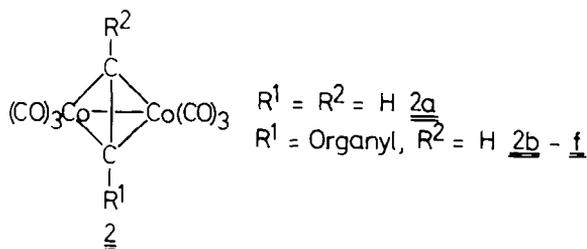
Summary

Dicobalthexacarbonyl η^2 -alkyne complexes with organometallic substituents (silyl, stannyl, boryl) were prepared. The reactions of bis(alkynyl)-element compounds (element E = C, Si, Sn, B) with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ were studied. In the case of E = B only one alkynyl group reacts, in the case of E = C or Sn the complexation of both alkynyl groups is preferred, whereas for E = Si one or both alkynyl groups react. Usually, the alkynylboranes are much less reactive than the organic silyl or stannyl alkynes. The complexes were studied by ^1H , ^{13}C , ^{59}Co and ^{11}B , ^{29}Si , ^{119}Sn NMR spectroscopy. The qualitative description of the bonding situation in the Co_2C_2 fragment derived from the discussion of the NMR parameters is in agreement with an MO analysis as reported in the literature.

Zusammenfassung

Dicobalthexacarbonyl- η^2 -Alkin-Komplexe mit organometallischen Substituenten (Silyl, Stannyl, Boryl) wurden hergestellt. Umsetzungen von Bis(alkynyl)-element-Verbindungen (Element E = C, Si, Sn, B) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden durchgeführt, wobei nur ein Alkinrest (E = B), nur beide Alkinreste (E = C, Sn), oder sowohl ein als auch beide Alkinreste (E = Si) komplexiert werden. Allgemein sind die Alkynylborane viel weniger reaktiv gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als organische Alkine oder Silyl- bzw. Stannyl-Alkine. Die Komplexe wurden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{59}Co - und ^{11}B -, ^{29}Si , ^{119}Sn -NMR untersucht. Das qualitative Bild der Bindungsverhältnisse, das sich aus der Diskussion der NMR-Parameter ergibt, steht im Einklang mit einer MO-Analyse aus der Literatur.

Die Umsetzung von Dikobaltoktacobonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (1) mit Alkinen führt zu den Komplexen 2 [1]. Die Reaktionsträgheit dieser komplexierten Alkine ist bei geeigneter Wahl von R^1 , R^2 präparativ nutzbar [2]. Die MO-Analyse der Wechsel-



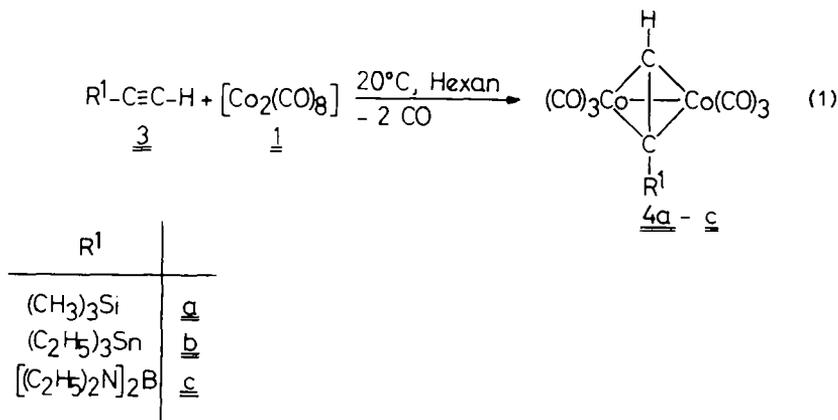
wirkung zwischen dem $(CO)_6Co_2$ -Fragment und den Alkinen erklärt die Stabilität der Komplexe **2** [3].

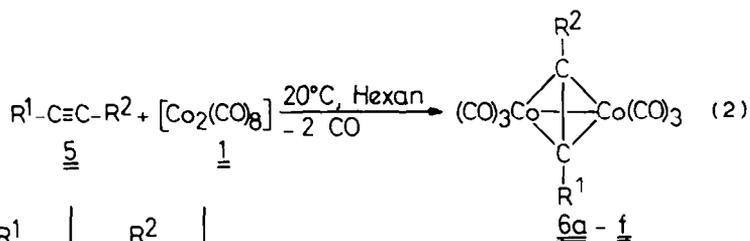
Grundsätzlich ist eine erhöhte Reaktivität und eine Erweiterung des Synthesepotentials der Komplexe **2** denkbar, wenn R^1 und/oder R^2 organometallische Reste sind. Bisher sind jedoch nur wenige Verbindungen analog zu **2** mit Silyl- oder Stannyl-Gruppen an den Alkinkohlenstoffen bekannt [4]. Wir berichten in dieser Arbeit über Synthese und Eigenschaften verschiedener organometallisch substituierter Komplexe analog zu **2**, die Silyl-, Stannyl- und Boryl-Gruppen als Substituenten tragen. Dabei geht es uns um die gezielte Darstellung einfach und zweifach komplexierter Bis(alkinyl)-Derivate von Silizium, Zinn und Bor.

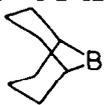
Von der Diskussion der NMR-Parameter der Verbindungen (1H -, ^{13}C -, ^{59}Co - sowie ^{11}B -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR) erhofften wir uns einen Einblick in die Bindungsverhältnisse der Co_2C_2 -Einheit, zumal bereits einige Vergleichsdaten (1H -, ^{13}C -NMR [5,6]) für den Grundkörper **2a** ($R^1 = R^2 = H$) und organisch substituierte Derivate vorliegen.

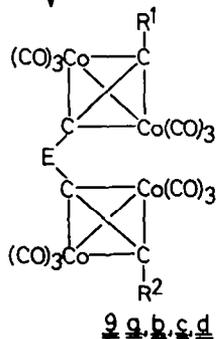
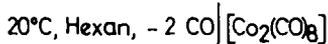
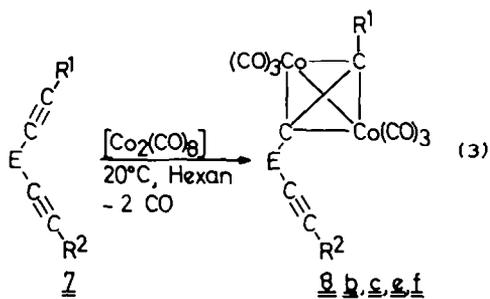
Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der terminalen Alkine **3** mit $[Co_2(CO)_8]$ (**1**) führt in ca. 60% Ausbeute zu den Komplexen **4** (Gl. 1), wobei die Reaktivität der Alkine (gemessen an der Geschwindigkeit der CO-Entwicklung unter identischen Bedingungen bei $20^\circ C$) in der Reihe **3c** < **3a** < **3b** deutlich unterschieden werden kann.





R ¹	R ²	
(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	<u>a</u>
(CH ₃) ₃ Sn	C ₆ H ₅	<u>b</u>
(CH ₃) ₃ Sn	(CH ₃) ₃ Sn	<u>c</u>
(C ₂ H ₅) ₃ Sn	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	<u>d</u>
[(CH ₃) ₂ N] ₂ B	CH ₃	<u>e</u>
 B	C(CH ₃) ₃	<u>f</u>
[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₂ B	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₂ B	<u>g</u>

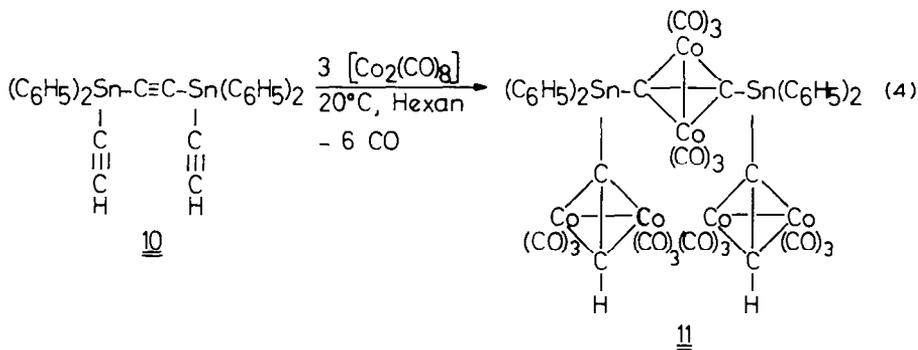


E	R ¹	R ²	
CH ₂	H	C ₆ H ₅	<u>a</u>
(CH ₃) ₂ Si	H	H	<u>b</u>
(CH ₃) ₂ Sn	H	H	<u>c</u>
(C ₆ H ₅) ₂ Sn	H	H	<u>d</u>
(C ₂ H ₅) ₂ NB	CH ₃	CH ₃	<u>e</u>
(C ₂ H ₅) ₂ NB	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	<u>f</u>

Mit den disubstituierten Alkinen **5a–f** entstehen nach Gl. 2 die Komplexe **6a–e** in 80 bis 90% Ausbeute. Auch hier nimmt die Reaktivität der Alkine in der Reihenfolge **5e** < **5a** < **5c,d** zu. Bemerkenswert ist, dass sich das diborylierte Alkin **5g** mit **1** nicht zu **6g** umsetzt. Im Fall von **5f** wurde das 1 : 1-Addukt von **5f** mit Tetrahydrofuran [7] (**5f**-THF) eingesetzt. Überschüssiges $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ reagiert mit dem THF [8] und das freigesetzte **5f** wird in Form des Komplexes **6f** isoliert.

Ausgehend von den Bisalkinylboranen **7e,f** (Gl. 3) wurden nur die Komplexe **8e,f** erhalten, auch bei grossem Überschuss von **1**. Für **7a,d** hingegen wurden, unabhängig von der gewählten Stöchiometrie, nur die Komplexe **9a,d** erhalten, während bei **7c** die Stufe **8c** zumindest NMR-spektroskopisch nachweisbar war. Die Komplexe **8b, 9b** entstehen zwar nebeneinander, können jedoch getrennt und einzeln charakterisiert werden.

Aus der Reaktion nach Gl. 4 wurde nur die dreifach komplexierte Verbindung **11** isoliert.



Alle Komplexe **4, 6, 8, 9, 11** die tiefgefärbt (dunkelbraun bis schwarz), fallen entweder als Öle (**4a,b,c, 6d,e,f, 8b,e,f, 11**) oder in kristalliner Form an (**6a,b,c, 9a–d**), zersetzen sich langsam am Licht und schnell oberhalb 60–70°C. Ihre Lösungen in CDCl_3 oder C_6D_6 sind mehrere Tage bei Raumtemperatur haltbar.

Die Reinigung der Komplexe durch Sublimation gelang im Fall von **6a, 8b** (Vorlage -30°C), **9a**. Mittels Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral) mit Hexan/Toluol wurden die Komplexe **4a,b, 6b,c,d, 9b,c,d, 11** gereinigt. Die borhaltigen Komplexe liessen sich nicht chromatographieren. Die Reinigung erfolgte hier durch mehrmaliges Ausfrieren der Verunreinigungen in Hexan bei -78°C , Dekantieren und Einengen der überstehenden Lösungen, die jeweils die Verbindungen **4c, 6e,f, 8e,f** enthielten.

Die analytischen Daten der Verbindungen finden sich in Tabelle 1.

NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -, sowie ^{11}B -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR Daten sind in Tabelle 2 zusammen mit den Parametern für die freien Alkine enthalten. Tabelle 3 fasst die erforderlichen Daten zur Diskussion der Substituenteneffekte für $\delta(^{13}\text{C})$ zusammen. Einige $\delta(^{59}\text{Co})$ -Werte finden sich in Tabelle 4, in Tabelle 5 sind relevante $\delta(^1\text{H})$ -Werte und verschiedene Kopplungskonstanten zusammengestellt. Tabelle 6 bezieht sich auf $E-^{13}\text{C}$ ($E = ^{11}\text{B}, ^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}$) Kopplungskonstanten.

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN VON DIKOBALTHEXACARBONYL-ALKIN-KOMPLEXEN

Nr.	Summenformel	MG	Elementar-Analysen (gef. (ber.) (%))		
			C	H	N
2c	C ₁₂ H ₁₀ Co ₂ O ₆	368.07	40.39 (39.16)	3.04 (2.74)	-
4a	C ₁₁ H ₁₀ Co ₂ O ₆ Si	384.15	33.86 (34.39)	2.61 (2.62)	-
4b	C ₁₄ H ₁₆ Co ₂ O ₆ Sn	516.84	33.16 (32.54)	4.31 (3.12)	-
4c	C ₁₆ H ₂₁ BCo ₂ N ₂ O ₆	466.03	42.10 (41.24)	4.82 (4.54)	5.81 (6.00)
6c	C ₁₄ H ₁₈ Co ₂ O ₆ Sn ₂	637.54	26.22 (26.38)	2.80 (2.85)	-
6d	C ₂₀ H ₃₀ Co ₂ O ₆ Sn ₂	721.70	33.15 (33.29)	4.10 (4.19)	-
6e	C ₁₃ H ₁₅ BCo ₂ N ₂ O ₆	423.95	36.22 (36.83)	3.35 (3.57)	6.48 (6.61)
6f	C ₂₀ H ₂₃ BCo ₂ O ₆ ^a	488.08	47.60 (49.22)	5.44 (4.75)	-
8b	C ₁₂ H ₈ Co ₂ O ₆ Si	394.15	36.01 (36.57)	2.14 (2.05)	-
8e	C ₁₆ H ₁₆ BCo ₂ NO ₆	446.99	41.55 (42.99)	3.46 (3.61)	3.10 (3.13)
8f	C ₂₂ H ₂₈ BCo ₆ NO ₆	531.15	49.15 (49.75)	5.58 (5.31)	2.80 (2.64)
9a	C ₂₃ H ₈ Co ₄ O ₁₂	712.04 ^b	38.10 (38.80)	1.15 (1.13)	-
9b	C ₁₈ H ₈ Co ₄ O ₁₂ Si	680.08	30.74 (31.79)	1.25 (1.19)	-
9c	C ₁₈ H ₈ Co ₄ O ₁₂ Sn	770.68	27.68 (28.05)	1.15 (1.05)	-
9d	C ₂₈ H ₁₂ Co ₄ O ₁₂ Sn	894.82	36.02 (37.58)	1.46 (1.35)	-
11	C ₃₆ H ₂₂ Co ₆ O ₁₈ Sn ₂	1477.67	38.12 (39.02)	1.85 (1.50)	-

^a Diese Verbindung ist extrem empfindlich gegen Spuren von Sauerstoff. ^b Molekulargewicht (osmometrisch in CHCl₃): 719.

Die Zuordnung der ¹³C-Resonanzen folgt aus den ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren, sowie aus den Kopplungskonstanten ⁿJ(¹¹⁹Sn¹³C) (**4b**, **6b,c,d**, **9c,d**) und aus ¹³C-({¹H, ¹¹B}) heteronuklearen Tripelresonanzexperimenten [9] (**4c**, **6e,f**, **8e,f**).

Die ¹³C(CO)- und ¹³C(C≡C)-Resonanzen sind infolge intramolekularen CO-Austauschs und partiell relaxierter Kopplungen ¹J(⁵⁹Co¹³C) (scalare Relaxation zweiter Art) merklich verbreitert [6]. Das Verhältnis der Linienbreiten *h*_{1/2} für ¹³C(CO) und ¹³C(C≡C)-Resonanzen beträgt ca. 5/1. Die ²⁹Si-NMR-Spektren wurden mit der DEPT-Pulssequenz [10] aufgenommen. Die Aufnahme der ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren mit und ohne Unterdrückung des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) ergab, dass bei den untersuchten Verbindungen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für die longitudinale Relaxation der ¹¹⁹Sn-Kerne von untergeordneter Bedeutung sind.

(Fortsetzung s.S. 260)

TABELLE 2

 $\delta(^{13}\text{C})$ - UND $\delta(\text{X})$ ($\text{X} = ^{11}\text{B}$, ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn)-WERTE^a VON DIKOBALTHEXACARBONYL-ALKIN-KOMPLEXEN

Nr.	R ¹	R ²	$\delta(^{13}\text{C}(\text{R}^1\text{C}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{R}^2\text{C}))$	
2a	H	H	70.8 (73.2)	70.8 (73.2)	
2b	CH ₃	H	92.1 (80.1)	73.7 (67.6)	
2c	n-C ₄ H ₉	H	98.1 (84.2)	73.4 (68.5)	
2d	t-C ₄ H ₉	H	111.5 (92.3)	72.6 (67.1)	
2e	CH ₂ Cl	H	95.0 (78.8)	73.2 (74.9)	
2f	C ₆ H ₅	H	90.3 (84.0)	72.5 (77.8)	
4a	(CH ₃) ₃ Si	H	77.5 (90.0)	85.3 (93.0)	
4b	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	H	71.9 (87.0)	86.4 (97.6)	
4c	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₂ B	H	77.2 (94.3)	88.4 (90.9)	
6a	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	93.0 (113.0)	93.0 (113.0)	
6b	(CH ₃) ₃ Sn	C ₆ H ₅	77.6 (93.2)	106.0 (109.1)	
6c	(CH ₃) ₃ Sn	(CH ₃) ₃ Sn	90.2 (115.4)	90.2 (115.4)	
6d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	88.0 (114.8)	88.0 (114.8)	
6e	[(CH ₃) ₂ N] ₂ B	CH ₃	80.1 (84.5)	105.2 (100.5)	
6f	C ₈ H ₁₄ B	t-C ₄ H ₉ ^f	86.8 (89.0)	126.6 (131.8)	
Nr.	E	R ¹	R ²	$\delta(^{13}\text{C}(\text{EC}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\equiv\text{CR}^1))$
8b	(CH ₃) ₂ Si	H	H ^h	72.7 (86.4)	85.3 (95.4)
8e	(C ₂ H ₅) ₂ NB	CH ₃	E-C≡C-R ² : CH ₃ ⁱ	87.5 81.6 (85.0)	94.8 103.1 (102.5)
8f	(C ₂ H ₅) ₂ NB	t-C ₄ H ₉	E-C≡C-R ² : t-C ₄ H ₉ ^k	85.3 80.3 (83.7)	101.5 124.5 (114.8)
			E-C≡C-R ² :	85.8	116.6

$\delta(^{13}\text{C}(\text{R}^1))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{R}^2))$				$\delta(^{13}\text{C}(\text{CO}))$	$\delta(\text{X})$		
-	-				201.6 ^b	-		
20.4 (3.2)	-				200.4 ^c	-		
34.4 (17.4)	34.2 (29.8)	22.8 (21.1)	13.8 (12.9)	-	200.5	-		
36.2 (27.3)	33.6 (31.0)	-		-	200.4 ^d	-		
36.0 (30.2)	-				199.0	-		
137.5 (122.7)	130.3 (132.3)	128.8 (128.5)	-		199.4 ^e	-		
128.1 (128.8)	-							
0.6 (-0.3)	-				200.2	2.1 (²⁹ Si) (-16.9)		
3.8 (2.4)	10.7 (10.8)	-		-	200.3	10.6 (¹¹⁹ Sn) (-56.5)		
42.5 (44.1)	15.3 (16.7)	-		-	199.9	31.4 (¹¹ B) (25.5)		
1.0 (0.1)	1.0 (0.1)				201.0	1.1 (²⁹ Si) (-19.3)		
-6.9 (-7.8)	138.2 (123.8)				130.1 (133.3)	128.9 (128.2)	200.5	20.7 (¹¹⁹ Sn) (-69.0)
	127.9 (128.1)							
-6.8 (-7.6)	-6.8 (-7.6)				202.0	15.0 (¹¹⁹ Sn) (-80.9)		
4.2 (2.5)	10.7 (10.9)	4.2 (2.5)		10.7 (10.9)	202.2	2.3 (¹¹⁹ Sn) (-60.5)		
40.7 (41.3)	23.7 (4.7)				201.4	29.8 (¹¹ B) (23.8)		
33.4 (33.5)	34.3 (34.2)	23.3 (22.8)	37.3 (28.2)	33.7 (31.0)	200.3	69.1 (¹¹ B) (72.0) ^g		
-	-				200.0	-19.8 (²⁹ Si) (-39.3)		
21.9 (4.6)	4.3 (4.6)				200.6	29.0 (¹¹ B) (22.0)		
36.9 (28.3)	33.3 (31.0)	30.3 (28.3)		31.0 (31.0)	200.9	29.5 (¹¹ B) (23.1)		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	E	R ¹	R ²	$\delta(^{13}\text{C}(\text{EC}))$	$\delta(^{13}\text{C}(\equiv\text{CR}^1))$
9a	H ₂ C	H	C ₆ H ₅	94.7 (83.4)	72.7 (69.5)
			E-C≡C-R ² :	91.6 (81.5)	92.2 (78.2)
9b	(CH ₃) ₂ Si	H	H ^f	73.4 (86.4)	85.8 (95.4)
9c	(CH ₃) ₂ Sn	H	H ^m	72.3 (85.3)	85.4 (97.5)
9d	(C ₆ H ₅) ₂ Sn	H	H ⁿ	70.7 (83.6)	85.8 (99.2)
			H ^o	70.8 (84.3)	86.2 (98.8)
11	(C ₆ H ₅) ₂ Sn	H	Sn-C-C-Sn:	91.4 (113.2)	91.4 (113.2)

^a In CDCl₃ bei 28°C ± 1 (Konzentration ca. 10–20%); $\delta(^{13}\text{C})$ gegen (CH₃)₄Si extern (CDCl₃ = 77.0), $\delta(^{11}\text{B})$ gegen BF₃·O(C₂H₅)₂ extern, $\delta(^{29}\text{Si})$ gegen (CH₃)₄Si extern und $\delta(^{119}\text{Sn})$ gegen (CH₃)₄Sn extern; Werte in Klammern beziehen sich auf die freien Alkine unter gleichen Bedingungen. ^b Lit. 6: $\delta(^{13}\text{C})$ 70.8, 70.8, 199.5. ^c Lit. 6: $\delta(^{13}\text{C})$ 90.8, 73.0, 200.4. ^d Lit. 6: $\delta(^{13}\text{C})$ 112.0, 73.4, 201.7. ^e Lit. 6: $\delta(^{13}\text{C})$ 90.0.

Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$

Der kleine Bereich der $\delta(^{13}\text{C}(\text{CO}))$ -Werte bei sehr verschiedenen Substituenten R¹, R² ist ein Indiz für den geringen Einfluss, den Substituenten R¹ und R² auf die Bindungsverhältnisse der Co₂C₂-Einheit nehmen. Elektropositive Substituenten wie z.B. R¹ = R² = (C₂H₅)₃Sn führen zu einer Verminderung der Abschirmung der ¹³C(CO)-Kerne (vgl. auch [6]), vermutlich als Resultat der geringfügig erhöhten Polarisierbarkeit der $\sigma\text{-Co-C}\equiv\text{O}$ -Bindung. Die relative Konstanz der $\delta(^{13}\text{C}(\text{CO}))$ -Werte (und auch der $\delta(^{59}\text{Co})$ -Werte, siehe unten) führt zu dem Schluss, dass in den Komplexen primär induktive und sterische Substituenteneffekte auftreten. Dies lässt vermuten, dass der Einfluss von Substituenten auf die ¹³C(-C≡C-)-Resonanzen in den Dikobalthexacarbonyl-Alkin-Komplexen eher mit den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten entsprechend substituierter Alkane zu vergleichen ist als mit $\delta(^{13}\text{C})$ von Alkenen oder Alkinen. Die Unterschiede zwischen dem Co₂C₂-Rest und einer Alkylgruppe lassen sich wie folgt zusammenfassen: die Gruppenelektro negativität der Co₂C₂-Einheit ist grösser als die einer Alkylgruppe, und damit ist die Polarisierbarkeit durch elektro negative Substituenten (vgl. $\Delta(^{13}\text{C}(1))$ für ClCH₂, C₆H₅) geringer; auf Grund der Bindungswinkel R¹CC, bzw. R²CC > 130° [3] sind sterische Effekte, wie sie von den Alkanen her als β - oder γ -Effekte bekannt sind, weniger ausgeprägt (vgl. $\Delta(^{13}\text{C}(2))$ für R = H, CH₃, n-C₄H₉, t-C₄H₉). Auch die $\Delta(^{13}\text{C}(1))$ -Werte für R = Si(CH₃)₃, Sn(CH₃)₃, Sn(C₂H₅)₃ in den Komplexen sind eher mit den $\Delta(^{13}\text{C}(1))$ -Werten der Alkane zu vergleichen. Die $\Delta(^{13}\text{C}(2))$ -Werte sind fast identisch für R = Si(CH₃)₃, Sn(CH₃)₃, Sn(C₂H₅)₃ und deuten auf die Polarisierbarkeit der E-C-Bindung hin. Der grosse $\Delta(^{13}\text{C}(2))$ -Wert für **4c** ist teilweise der Nachbarschaft des unterbesetzten Bor-p_z-Orbitals zuzuschreiben (vgl. die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte, siehe unten). Die Abschätzung der $\Delta(^{13}\text{C}(1,2))$ -Werte für **6f** (bei Annahme additiver Substituenteneffekte) ergibt einen ähnlich grossen Wert für $\Delta(^{13}\text{C}(2))$, während der

$\delta(^{13}\text{C}(\text{R}^1))$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{R}^2))$				$\delta(^{13}\text{C}(\text{CO}))$	$\delta(\text{X})$
-	137.8 (123.4)	129.4 (131.9)	129.1 (128.5)	128.2 (128.3)	199.7	41.3 (^{13}C) (10.2)
-	-	-	-	-	200.0	-3.8 (^{29}Si) (-39.3)
-	-	-	-	-	200.3	-4.2 (^{119}Sn) (-153.8)
-	-	-	-	-	199.9	-114.6 (^{119}Sn) (-227.5)
-	-	-	-	-	200.0	-122.0 (^{119}Sn)
-	-	-	-	-	200.6	(-234.6)

72.7, 200.0. ^f Freies Alkin nicht gemessen. ^g Mittelwert für verschiedene $\text{R}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}$) [15]. ^h $\delta(^{13}\text{C})(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.8. ⁱ $\delta(^{13}\text{C})(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ 43.2, 45.0; 15.2, 15.6. ^k $\delta(^{13}\text{C})(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ 41.8, 44.6; 15.2, 15.6. ^l $\delta(^{13}\text{C})(\text{CH}_3\text{Si})$ 2.3. ^m $\delta(^{13}\text{C})(\text{CH}_3\text{Sn})$ -5.0. ⁿ $\delta(^{13}\text{C})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})$ 136.8(i), 136.6(o), 129.0(m), 130.2(p) ⁿ $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ 636.0, 41.7, 60.0, 9.0 Hz. ^o $\delta(^{13}\text{C})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})$ 137.5(i), 136.7(o), 128.9(m), 130.1(p).

grosse $\Delta(^{13}\text{C}(1))$ -Wert für **6f** im Rahmen der Erwartung liegt, vergleicht man die $^{13}\text{C}(\text{BC})$ -Resonanzen in Triorganyl- und Bis(dialkylamino)organyl-Boranen [9].

Chemische Verschiebungen $\delta(^{59}\text{Co})$

Die $\delta(^{59}\text{Co})$ -Werte (Tabelle 4) der untersuchten Komplexe sind in einem Bereich typisch für Co^0 -Verbindungen zu finden [11] (zum Vergleich sind Beispiele für Co^{+1} - und Co^{-1} -Verbindungen angegeben). Trotz verschiedener Reste R^1, R^2 sind die $\delta(^{59}\text{Co})$ -Werte der Alkin-Komplexe nahezu alle identisch. Damit wird die Interpretation der $\delta(^{13}\text{C}(\text{CO}))$ -Werte gestützt, dass die Bindungsverhältnisse im Co_2C_2 -System von den Substituenten R^1, R^2 nur wenig beeinflusst werden. Dies gilt umso mehr, bedenkt man den grossen Bereich ^{59}Co -chemischer Verschiebungen [11], der grundsätzlich erwarten lässt, dass $\delta(^{59}\text{Co})$ -Werte eine empfindliche Sonde für die Änderung der elektronischen Umgebung des Metalls sind.

Chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si}), \delta(^{119}\text{Sn}), \delta(^{11}\text{B})$

Die Abschirmung der Kerne $^{29}\text{Si}, ^{119}\text{Sn}$ in den entsprechend substituierten Alkin-Komplexen (**4a,b, 6a,b,c,d, 8b, 9b,c,d, 11**) ist merklich geringer als in den freien Alkinen (vgl. Tabelle 2). Tatsächlich liegen die $\delta(^{29}\text{Si})$ - und $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte im Bereich der jeweiligen Tetraalkyl-Derivate SiR_4 [12], SnR_4 [13]. Auch dies bestätigt, dass die Co_2C_2 -Einheit einer Alkyl-Gruppe eher ähnelt als einem Olefin- oder Alkynyl-Rest. So findet sich der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Wert für **8b** im Bereich für Alkynyl-Trimethylsilane, entsprechend der Komplexierung einer der beiden Ethinylgruppen. Die ähnlichen $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte für die Komplexe **9d** und **11** belegen, dass in **11** alle drei $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen komplexiert sind. Dies unterstützt die Deutung der ^{13}C -NMR-Parameter.

Die ^{11}B -Resonanzen der Komplexe **4c, 6e, 8e** und **8f** sind gegenüber den Alkin-

TABELLE 3
 VERGLEICH DER SUBSTITUENTEN-EFFEKTE $\Delta(^{13}\text{C})$ IN METHYL-, ETHYL-, VINYL-, ETHINYL-DERIVATEN MIT $\Delta(^{13}\text{C})$ IN DEN ALKIN-KOMPLEXEN

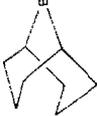
R	$\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$		$\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3$		$\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}=\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2$		$\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\text{H}$		$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{R}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\text{H}$	
	$\Delta(^{13}\text{C}(1))$	$\Delta(^{13}\text{C}(2))$	$\Delta(^{13}\text{C}(1))$	$\Delta(^{13}\text{C}(2))$	$\Delta(^{13}\text{C}(1))$	$\Delta(^{13}\text{C}(2))$	$\Delta(^{13}\text{C}(1))$	$\Delta(^{13}\text{C}(2))$	$\Delta(^{13}\text{C}(1))$	$\Delta(^{13}\text{C}(2))$
H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH_3	17.9	9.7	12.9	-7.4	12.9	-7.4	6.9	-5.6	21.1	2.8
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	25.7	8.0	15.0	-9.3	15.0	-9.3	11.0	-4.6	27.2	2.5
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	43.5	2.8	25.6	-14.4	25.6	-14.4	19.1	-6.1	40.6	1.8
ClCH_2	20.6	5.6	10.9	-5.3	10.9	-5.3	5.6	1.7	24.1	2.3
C_6H_5	33.4	10.9	13.0	-9.5	13.0	-9.5	10.8	4.6	19.4	1.6
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	13.2	-0.3	16.2	7.1	16.2	7.1	18.8	19.8	6.7	14.5
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	3.6	4.7	14.4	7.8	14.4	7.8	14.9	23.1	3.9	15.5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$	0.2	5.3	13.4	7.9	13.4	7.9	13.8	24.4	1.0	15.5
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{B}$	12.2	3.1	-	-	-	-	21.1	17.7	6.5	17.5
	25.6	3.5	-	-	-	-	20.4	39.5	14.2	15.2

TABELLE 4

 $\delta(^{59}\text{Co})$ -WERTE ^a EINIGER Co^0 - UND Co^{+1} - UND Co^{-1} -KOMPLEXE

Nr.	Verbindung	$\delta(^{59}\text{Co})$	$h_{1/2}$ (Hz)
1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	-2180 ± 20	12 500 ^b
2a	$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ ^c	-2500 ± 20	9500
4b	$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{H}$	-2475 ± 30	19000
4c	$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{BC}\equiv\text{C}-\text{H}$	-2500 ± 30	20000
6a	$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2$	-2470 ± 30	19000
6b	$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	-2400 ± 30	18000
6c	$\text{Co}_2(\text{CO})_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SnC}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_2$	-2500 ± 30	20000
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	-1235 ± 20	5500
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_8\text{H}_{12}$	-1180 ± 20	9700
	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	-3100 ^d	scharf

^a In Hexan relativ zu $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ extern. ^b Lit. 25 in Pentan: $\delta(^{59}\text{Co}) -2101$, $h_{1/2}$ 10930 Hz.^c Verunreinigung (< 3%) $\delta(^{59}\text{Co}) -1700 \pm 5$, $h_{1/2}$ 1600 Hz. ^d Lit. 25 in H_2O .

ylboranen zu höheren Frequenzen verschoben. Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte lassen jedoch noch auf schwache $\text{BC}(pp)\pi$ -Wechselwirkungen auch nach der Komplexierung schliessen [14], da die Abschirmung der ^{11}B -Kerne besser ist als in entsprechenden Alkylboranen [15]. In Abwesenheit von Aminogruppen am Bor, in **6f**, wird die Abschirmung des ^{11}B -Kerns durch die Komplexierung sogar erhöht [16], was ebenfalls für schwache $\text{BC}(pp)\pi$ -Bindungsanteile spricht (vgl. die $\Delta(^{13}\text{C}(2))$ -Werte, siehe oben).

Chemische Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$

Die $^1\text{H}(\equiv\text{C}-\text{H})$ -Resonanzen in den Komplexen terminaler Alkine finden sich in einem engen Bereich um > 3 ppm zu höheren Frequenzen verschoben verglichen mit den Alkinen, wie in der Literatur berichtet [6]. Dies deutet nach unserer Auffassung jedoch nicht auf den verstärkten Doppelbindungscharakter der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in den Komplexen hin [6], da dann organometallische Reste einen signifikanten Einfluss auf $\delta(^1\text{H})$ nehmen müssten. Die Lage der $^1\text{H}(\equiv\text{C}-\text{H})$ -Resonanzen ist eher mit der Elektronegativität der Co_2C_2 -Einheit und auch mit Anisotropie-Effekten der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen zu erklären.

Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $J(E^1\text{H})$, $J(E^{13}\text{C})$

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ sind vergleichsweise konstant, im Vergleich zu den Werten für freie Alkine (siehe Tabelle 5). In den Komplexen findet man für elektropositive Substituenten wie Stannyl-Gruppen sogar etwas grössere Werte $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ als für Alkyl-Gruppen. Wenn die Änderung von $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ als Sonde dient, muss der Einfluss von Substituenten auf die benachbarte C-H-Bindung als gering eingeschätzt werden, im Gegensatz zu den Befunden für substituierte Alkine und Alkene. Die Grösse von $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ entspricht der Struktur der Komplexe, mit den kleinen Bindungswinkeln CoCC und CoCCo , die einen grossen *s*-Anteil in der exocyclischen C-H- oder C-E-Bindung bedingt. Die Grösse der Kopplungskonstanten $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ steht ebenfalls im Einklang mit dem Bindungswinkel $\text{CCH} < 180^\circ$.

Die kleinen Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ (10–12 Hz) in **4b**, **9c,d**, **11** sind mit Bindungswinkeln SnCC und $\text{CCH} > 130^\circ$ vereinbar ($^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})_{\text{cis}}$ in Alkenen ist

(Fortsetzung s.S. 266)

TABELLE 5
 RELEVANTE $\delta(^1\text{H})$ -WERTE^a UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ ^b

Nr.	R ¹	R ²	$\delta(^1\text{H}(\text{R}^1))$	$\delta(^1\text{H}(\text{R}^2))$	$^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$	$^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$
2a	H	H ^c	5.97 (1.80)	5.97 (1.80)	223.0 (248.7)	13.7 (49.9)
2b	CH ₃	H ^d	2.75	5.69	223.0 (248.0)	10.0
2c	n-C ₄ H ₉	H	2.56 1.41 (1.99) (1.36) 1.20 0.81 (1.36) (0.80)	5.49 (1.84)	220.6	10.0
2d	t-C ₄ H ₉	H ^e	1.10 (1.14)	5.51 (1.90)	219.4	12.0
4a	(CH ₃) ₃ Si	H	0.16 (0.11)	5.79 (2.10)	-	-
4b	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	H	0.90-1.80 (0.90-1.80)	5.84 ^e (2.26)	224.9 (233.5)	10.0 (40.5)
4c	[(CH ₃ CH ₂) ₂ N]B	H	3.0 0.06 (3.11) (1.05)	5.84 (2.39)	-	-
6e	[(CH ₃) ₂ N]B	CH ₃	2.61 (2.84)	2.55 (1.75)	-	-

Nr.	E	R ¹	R ²				
8b	(CH ₃) ₂ Si ^a	H	H	5.82 (2.54)	2.07 (2.54)	- / -	- / -
8c	(CH ₃ CH ₂) ₂ NB ^c	CH ₃	CH ₃	2.46 (1.96)	1.69 (1.96)		
8f	(CH ₃ CH ₂) ₂ NB ^d	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	1.32 (1.15)	1.19 (1.15)		
9a	CH ₂ ^k	H	C ₆ H ₅	5.77 (1.95)	7.0-7.5	221.2	13.1
9b	(CH ₃) ₂ Si ^l	H	H	5.89 (2.54)	5.89 (2.54)	- / -	- / -
9c	(CH ₃) ₂ Sn ^m	H ⁿ	H ⁿ	5.80 (2.29)	5.80 (2.29)	- / -	- / -
9d	(C ₆ H ₅) ₂ Sn ^o	H ^q	H ^q	5.99 (2.40)	5.99 (2.40)	224.0 (238.8)	15.5
11	(C ₆ H ₅) ₂ Sn ^o	H ^q	H ^q	6.36 (2.41)	6.36 (2.41)		

^a In C₆D₆ (ca. 10-20%) gegen internes (CH₃)₂Si, wenn nicht anders vermerkt; in Klammern sind die δ(¹H) - Werte der freien Alkine angegeben. ^b Nur für C-Atome der Alkininheit, ± 1.3 Hz. ^c Lit. 6 δ(¹H(R¹,R²)) 5.97 (1.80); ¹J(¹³C¹H) 233 Hz. ^d Lit. 6 δ(¹H(R²)) 6.02 (1.88); ^e Lit. 6 δ(¹H(R²)) 6.03 (1.98); ^fJ(¹³C¹H) 221 Hz. / Nicht gemessen. ^g³J(¹¹⁹Sn¹H) 10.0 (33.0) Hz. ^h In CDCl₃, δ(¹H(SiCH₃)) 0.32 (0.33); δ(¹H(NCH₂CH₃)) 3.30(q) (3.33); 2.96(q) (3.33); 1.01(t) (1.09); 0.88(t) (1.09). / δ(¹H(NCH₂CH₃)) 3.33(q) (3.29); 3.24(q) (3.29); 1.24(t) (1.03); 1.04(t) (1.03). ^k δ(¹H(CH₂)) 4.56 (3.10). / In CDCl₃, δ(¹H(SiCH₃)) 0.47 (0.33). ^m δ(¹H(SnCH₃)) 0.48 (0.51); ²J(¹¹⁹Sn¹H) 57.8 (70.0) Hz. ⁿ ²J(¹¹⁹Sn¹H) 10.0 (36.0) Hz. ^o δ(¹H(SnC₆H₅)) 7.67(ortho) (7.64); ¹J(¹¹⁹Sn¹H) 571.5 (66.5) Hz; 7.05-7.34 (7.38) (*meta*, *para*). ^q ¹J(¹¹⁹Sn¹H) 11.6 (39.8) Hz.

TABELLE 6

KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(E^{13}C)$ ($E = {}^{11}B, {}^{13}C, {}^{29}Si, {}^{119}Sn$)

Nr.	E	${}^1J(E^{13}C)^a$	${}^2J(E^{13}C)^a$
6e	${}^{11}B$	$\geq 115 \pm 5^b$ (≥ 135) ^{b,c}	–
	${}^{13}C$	61.9 ^d (64.5) ^e	
9b	${}^{29}Si^f$	65.2 (95.6) ^e	$< 8.0^e$ (18.8) ^e
4b	${}^{119}Sn^g$	204.0 (344.2) ^h	34.0 (64.7) ^h
6c	${}^{119}Sn^i$	328.0 (405.6) ^h	33.3 (48.3) ^h
6d	${}^{119}Sn^j$	229.0 (333.3) ^h	18.3 (30.5) ^h
9c	${}^{119}Sn^k$	367.0 (606.5) ^{hh}	21.3 (130.0) ^h

^a Kopplungen zu den Alkin-Kohlenstoffen, ± 1.5 Hz; die Werte in Klammern beziehen sich auf die freien Alkine. ^b Partiiell relaxiertes Quartett. ^c Diese Arbeit. ^d ${}^1J({}^{13}C^{13}CH_3)$. ^e Eine kleinere Kopplung ist auf Grund der Linienbreite nicht feststellbar. ^f ${}^1J({}^{29}Si^{13}CH_3)$ 61.0 (62.8) Hz. ^g ${}^1J({}^{119}Sn^{13}CH_2)$ 357.6 (390.6). ^h ${}^2J({}^{119}Sn^{13}CH_3)$ 23.2 (29.3) Hz. ⁱ Lit. 26. ^j ${}^1J({}^{119}Sn^{13}CH_3)$ 369.0 (400.7)^h Hz. ^k ${}^1J({}^{119}Sn^{13}CH_2)$ 359.0 (385.7)^h Hz. ^{hh} ${}^2J({}^{119}Sn^{13}CH_3)$ 23.0 (26.9)^h Hz. ^h ${}^1J({}^{119}Sn^{13}CH_3)$ 423.0 (501.2)^h Hz.

ungefähr um Faktor 10 grösser). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass die Kopplungskonstanten ${}^3J({}^{119}Sn^{117}Sn)$ in **6c,d** < 10 Hz sind, während für ${}^3J({}^{119}Sn^{117}Sn)$ in 1,2-Distannyl-alkenen Werte zwischen 800–1000 Hz beobachtet wurden [17,18].

Die Kopplungskonstanten ${}^1J(E^{13}C)$ (Tabelle 6) sind für $E = {}^{11}B, {}^{13}C$ nur wenig kleiner als in den Alkinen, während für $E = {}^{29}Si$ und besonders für $E = {}^{119}Sn$ doch beträchtliche Unterschiede bestehen: (i) die Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{119}Sn^{13}C)$ sind klein, trotz des hohen s -Anteils im exocyclischen Kohlenstoff-Hybridorbital und (ii) in den Bis(trialkylstannyl)-Derivaten ist ${}^1J({}^{119}Sn^{13}C)$ grösser als in der Monotrialkylstannyl-Verbindung (vgl. **6c, 4b**). Der erste Befund steht im Einklang mit der leichten Polarisierbarkeit der Sn–C-Bindung, während die zweite Beobachtung in verstärkter Form den Trend der Kopplung ${}^1J({}^{13}C^1H)$ wiedergibt.

Die Summe der NMR-Daten für die Dikobalthexacarbonyl-Alkin-Komplexe belegt folgendes:

- (i) der Alkincharakter geht bei der Komplexierung verloren;
- (ii) der Vergleich mit Alkenen (gefordert z.B. auf Grund der $\delta(^1H)$ -Werte) ist auf der Basis der übrigen NMR-Parameter nicht gerechtfertigt;
- (iii) die $(CO)_6Co_2C_2$ -Einheit lässt sich auf Grund der NMR-Parameter gut mit einem elektronegativen Alkylrest vergleichen;
- (iv) organometallische Substituenten beeinflussen die Bindungsverhältnisse im Co_2C_2 -Cluster nur wenig;
- (v) die NMR-Parameter entsprechen dem Orbital-Wechselwirkungs-Diagramm für die $(CO)_3CoCo(CO)_3$ -Einheit mit Acetylen [3], in dem eine Besetzung der Orbitale b_1 und a_2 gefordert wird, infolge der Überlappung mit den besetzten $Co_2(CO)_6$ Orbitalen $1b_1$ und $1a_2$. Dadurch entsteht im Mittel eine grosse Differenz

ΔE zu nichtbesetzten Orbitalen, entsprechend den geringen Änderungen des paramagnetischen Terms der Abschirmkonstanten σ_p für die ^{13}C - und ^{59}Co -Kerne der Co_2C_2 -Einheit.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in getrockneten Lösungsmitteln in ausgeheizten Glasgefäßen durchgeführt. NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 Spektrometer im Pulsbetrieb aufgenommen, wobei neben dem ^1H -Probenkopf und der Multikern-Einheit ein selektiver Probenkopf für ^{13}C -NMR, modifiziert für gleichzeitige ^1H - und ^{11}B -Entkopplung zur Verfügung stand (Bedingungen siehe Tabellen). Die Alkine wurden, soweit sie nicht kommerziell erhältlich waren, in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt und mittels Multikern-NMR Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft: **3a** [19], **3b,c**, **5d** [20], **3c**, **5a** [19,21], **5b,c** [21], **5e,g**, **7e,f** [22], **5f** [7], **7a** [19], **7b** [23], **7c** [24]. Die Verbindungen **7d** und **10** fallen gemeinsam bei ihrer Herstellung analog zu **7c** an, da **7d** bei der Herstellung langsam Acetylen abspaltet und dabei in **10** und in höhere Oligomere übergeht. Da sich **7d** gut in Hexan löst und **10** in Hexan schwer löslich ist, können sie leicht getrennt werden. **10** ist im Gegensatz zu den höheren Oligomeren in Toluol gut löslich. Die Herstellung der Komplexe **2a-f** erfolgte analog zu Lit. 1b, 4.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Alkin-Komplexe

Zu einer Lösung von Dikobaltoktacobonyl (**1**) in Hexan (0.25 M) wird unter Rühren bei 20°C das Alkin zugegeben (unverdünnt bei Flüssigkeiten, gelöst in wenig Hexan oder Toluol für Feststoffe). Die CO-Entwicklung wurde gemessen. Nach 12 h bei 20°C wurde auf -78°C abgekühlt, nach 6 h bei -78°C dekantiert und die dekantierte Lösung eingengt. Der Rückstand wurde entweder im Hochvakuum (10^{-3} Torr) sublimiert (Badtemperatur $< 60^\circ\text{C}$) (**2**, **6a**, **8b**, **9a**) oder nach Aufnahme in Hexan/Toluol chromatographiert (an Al_2O_3 neutral, mit Hexan/Toluol) (**4a,b**, **6b,c,d**, **9b,c,d**). Bei den Komplexen **4c**, **6e,f**, **8e,f** wurde nach beiden Verfahren Zersetzung beobachtet. Mehrfaches Ausfrieren von Verunreinigungen und Dekantieren führte hier zu reinen Produkten.

Die Messung der CO-Entwicklung ergab, dass terminale Alkine mit Organylresten R^1 und nicht-terminale Alkine mit organometallischen Resten mit **1** zu $> 90\%$ reagieren. Die Reaktion terminaler Alkine mit organometallischen Resten mit **1** liefert nur etwa 60–70% der errechneten Menge CO.

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau Moser und Herrn Schönauer danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen, sowie Herrn Lenke für Glasbläserarbeiten.

Literatur

- (a) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323; (b) H. Greenfield, H.W. Sternberg, R.A. Friedel, J.H. Wotiz, R. Markby und I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 120; (c) U. Krueker und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2829.

- 2 (a) K.M. Nicholas und R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4163; (b) H.D. Hodes und K.M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4349.
- 3 D.M. Hoffmann, R. Hoffmann und C.R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3858 und dort zitierte Literatur.
- 4 D. Seyferth und D.L. White, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 317.
- 5 Y. Iwashita, A. Ishikawa und M. Kainosho, *Spectrochim. Acta*, 27A (1971) 2712.
- 6 S. Aime, L. Milone, R. Rossetti und P.L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta*, 22 (1977) 135.
- 7 H.C. Brown und J.A. Sinclair, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 163.
- 8 E.W. Abel und F.G.A. Stone, *Quart. Rev.*, 24 (1970) 498.
- 9 B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.*, 12 (1979) 279.
- 10 D.T. Pegg, D.M. Dodrell und M.R. Bendall, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 2745.
- 11 (a) R.G. Kidd und R.J. Goddfellow in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press London, 1978 S. 225; (b) R.G. Kidd, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 10A (1980) 1.
- 12 H. Marsmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 17, S. 65 Springer Verlag, Berlin 1981.
- 13 (a) J.D. Kennedy und W. McFarlane, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds.*, 1 (1974) 235; (b) P.J. Smith und A.P. Tupčiauskas, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 8 (1978) 291; (c) B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, im Druck.
- 14 Hauptsächlich müssen BN(*pp*) π -Bindungsanteile berücksichtigt werden, wie z.B. die gehinderte Rotation um die B-N-Bindung in **8e,f** zeigt (Verdoppelung der ¹H- und ¹³C-Resonanzen für die N(CH₂CH₃)₂-Gruppe).
- 15 H. Nöth und B. Wrackmeyer in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Spectroscopy of Boron Compounds in: NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin 1978.
- 16 Wir schliessen schwache intra- oder intermolekulare σ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen des trigonalen Boratoms z.B. mit Carbonyl-Sauerstoffen als Ursache hierfür aus, da sich die Zugabe von Tetrahydrofuran der $\delta(^{11}\text{B})$ -Wert von **6f** nicht ändert.
- 17 H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2866.
- 18 A. Amamria, Dissertation, Universität Dortmund, 1982.
- 19 L. Brandsma und H.D. Verkrujisse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes und Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam 1981.
- 20 B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1524.
- 21 W.E. Davidsohn und M.C. Henry, *Chem. Revs.*, 67 (1967) 73.
- 22 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1086.
- 23 Analog zu **3a** mit gleicher Aufarbeitung wie in [19] beschrieben.
- 24 I. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 213.
- 25 E.A.C. Lucken, K. Noack und D.F. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, 148 (1967).
- 26 B. Wrackmeyer, *J. Magn. Res.*, 42 (1981) 287.